



# STRUCTURE ET PROPRIETES ELECTRONIQUES A DIFFERENTES ECHELLES DE SYSTEMES MODELES DE POLYMERES CONDUCTEURS ET SEMI-CONDUCTEURS

Renaud Payerne

## ► To cite this version:

Renaud Payerne. STRUCTURE ET PROPRIETES ELECTRONIQUES A DIFFERENTES ECHELLES DE SYSTEMES MODELES DE POLYMERES CONDUCTEURS ET SEMI-CONDUCTEURS. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT: . tel-00008954

**HAL Id: tel-00008954**

**<https://theses.hal.science/tel-00008954>**

Submitted on 5 Apr 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Université JOSEPH FOURIER – Grenoble I**  
**SCIENCES & GEOGRAPHIE**

**THESE**  
pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER**

Discipline : PHYSIQUE  
Option : Matériaux et Nano Structures

Présentée et soutenue publiquement  
par

**PAYERNE Renaud**  
Le 18 novembre 2004

---

*Structure et propriétés électroniques à  
différentes échelles de systèmes modèles de  
polymères conducteurs et semi-conducteurs*

---

**Thèse dirigée par : Jean-Pierre TRAVERS**  
**Co-encadrant : Benjamin GREVIN**

**Composition du jury :**

<b>M<sup>r</sup>. M. BEE</b>	<b>(président)</b>
<b>M<sup>r</sup>. O. CHAUVET</b>	<b>(rapporteur)</b>
<b>M<sup>r</sup>. B. GREVIN</b>	<b>(co-encadrant)</b>
<b>M<sup>r</sup>. P. LANG</b>	
<b>M<sup>r</sup>. R. LAZZARONI</b>	<b>(rapporteur)</b>
<b>M<sup>r</sup>. J. P. TRAVERS</b>	<b>(directeur de thèse)</b>

Thèse préparée au Laboratoire de Physique des Métaux Synthétiques, UMR 5819 Structure et Propriétés d'Architectures Moléculaires, Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, CEA Grenoble



J'adresse mes plus sincères remerciements à :

- Monsieur **Marc BEE** qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.
- Messieurs **Roberto LAZZARONI** et **Olivier CHAUVET** qui ont accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit et de participer au jury.
- Monsieur **Philippe LANG** d'avoir participé à ce jury de thèse.

Je remercie Monsieur **Jean-François LEGRAND** pour son accueil au sein du SI3M (Service des Interfaces et des Matériaux Moléculaires et Macromoléculaires), UMR 5819 (CEA-CNRS-UJF) dans le département du DRFC (Département de la Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée) du CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) de Grenoble.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **Jean-Pierre TRAVERS**, responsable du laboratoire PMS (Physique des Métaux Synthétiques), mais aussi directeur de cette thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour ses nombreux conseils, sa disponibilité, l'intérêt qu'il a témoigné pour l'ensemble de mes travaux.

Mes remerciements vont à Monsieur **Benjamin GREVIN** qui fut co-encadrant de cette thèse. Tous ces instants passés dans le laboratoire de microscopie à sonde locale, en sa présence, furent riches d'enseignements.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai collaboré durant ces trois années, notamment à :

- Monsieur **Patrice RANNOU** pour la synthèse et la préparation des échantillons utilisés, mais aussi pour toutes les discussions que nous avons eues ensemble.
- Monsieur **David DJURADO** pour les études de diffraction des RX et le temps qu'il m'a consacré.
- Monsieur **Michael BRUN** pour les travaux réalisés en communs.
- Mademoiselle **Claudia QUERNER** et Messieurs **Peter REISS**, **Adam PRON** et **Renaud DEMADRILLE**, des chimistes avec lesquels j'ai réalisé des études annexes.

Merci tout particulièrement à Monsieur **Christian LOMBARD** pour l'ensemble des travaux (programmation, réparations techniques, etc.) qu'il a réalisés pour assurer la progression de mon étude durant ces trois années. Je remercie également Messieurs **Mahjoub FAKIR** pour la réalisation des pièces mécaniques et **Jean-François JACQUOT** pour l'initiation au spectromètre à SQUID.

Je voudrais aussi remercier tous les permanents et non permanents du laboratoire PMS que j'ai côtoyés durant ces trois années de thèse : Sandrine MARTINS, Nicolas JAUSSAUD, Gaëlle QUEMARD, Mustapha CHOUKI, Arnaud FRANCOIS, Franck COLLAS, Fabrice MICOUD, Frédéric CHANDEZON, Françoise GENOUD, Krzysztof BIENKOWSKI, Jérôme PLANES, Yannick KIEFFEL, Brigitte PEPIN-DONAT, Bruno DUFOUR, Jean-Pierre BONNET, Lorette SCIFO, Julia DE GIROLAMO, Pavol FEDORKO, Alexander FISIUK, Rafal POKROP, Pierre MARCOUX.

Merci à mes Parents, mon frère, Sophie, Marie-Ange, Carine, et Penny pour leur aide et leur soutien qu'ils m'ont apporté durant cette période.





# Table des matières

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>3</b>
BIBLIOGRAPHIES .....	7
<b>CHAPITRE I – LES POLYMERES CONJUGUES ET CONDUCTEURS.....</b>	<b>11</b>
I.1 – LES SYSTEMES NON DOPES : LES POLYMERES SEMI-CONDUCTEURS .....	11
<i>I.1.a – La structure chimique.....</i>	<i>11</i>
<i>I.1.b – La structure électronique .....</i>	<i>13</i>
i) Les polymères à l'état fondamental dégénéré.....	15
ii) Les polymères à l'état fondamental non dégénéré.....	15
I.2 – LES SYSTEMES DOPES : LES POLYMERES CONDUCTEURS .....	16
<i>I.2.a – Cas général .....</i>	<i>16</i>
i) Les polarons / les bipolarons .....	18
ii) Les solitons.....	21
<i>I.2.b – Cas particulier : la poly(aniline).....</i>	<i>22</i>
I.3 – STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE .....	23
<i>I.3.a – Structure de la PANI-HCl .....</i>	<i>24</i>
i) La polyaniline de classe I : les formes EB I et ES I.....	24
ii) La polyaniline de classe II : les formes EB II et ES II.....	24
<i>I.3.b – Structure des poly(3-alkylthiophènes).....</i>	<i>26</i>
<i>I.3.c – Le désordre.....</i>	<i>28</i>
i) Le désordre homogène.....	28
ii) Le désordre hétérogène.....	28
I.4 – APPLICATIONS.....	29
<i>I.4.a – Applications des polymères semi-conducteurs .....</i>	<i>29</i>
i) Diodes électroluminescentes organiques (OLED).....	29
ii) Transistors à effet de champ organique (OFET).....	30
iii) Les cellules photovoltaïques.....	32
<i>I.4.b – Applications des polymères conducteurs.....</i>	<i>32</i>
i) Les batteries.....	32
ii) Le blindage électromagnétique.....	33
iii) Les condensateurs .....	33
BIBLIOGRAPHIES .....	34
<b>CHAPITRE II – CONSIDERATIONS THEORIQUES.....</b>	<b>39</b>
II.1 – LES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE MACROSCOPIQUE.....	39
<i>II.1.a – Le taux de transition .....</i>	<i>40</i>
<i>II.1.b – Cadre du désordre homogène .....</i>	<i>41</i>

i) Le modèle de Mott.....	41
ii) Le modèle quasi-unidimensionnel.....	44
II.1.c – Cadre du désordre hétérogène.....	45
i) Le modèle de grains conducteurs : CELT.....	45
II.2 – LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE PULSEE (RMN) .....	48
II.2.a – Introduction à la théorie de la RMN.....	48
i) Effet d'un champ magnétique statique .....	48
ii) Effet d'un champ magnétique radiofréquence.....	51
II.2.b – La densité spectrale du mouvement : $f(\omega)$ .....	54
II.3 – LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE CONTINUE (RPE).....	57
II.3.a – Introduction à la théorie de la RPE.....	57
II.3.b – Origine de la largeur de raie et de sa forme.....	59
II.3.c – Les mécanismes contribuant à la largeur de raie RPE.....	59
i) Contribution à un élargissement homogène de la raie RPE .....	59
ii) Contribution à un élargissement inhomogène de la raie RPE .....	59
II.4 – LA MICROSCOPIE A EFFET TUNNEL.....	60
II.4.a – L'effet tunnel.....	61
II.4.b – Modélisation de l'effet tunnel pointe-surface .....	62
i) Approche à modèle unidimensionnel .....	62
ii) Le modèle de Tersoff et Hamann .....	63
iii) Autres modèles.....	65
II.4.c – La résolution spatiale du STM.....	66
i) La résolution verticale .....	66
ii) La résolution latérale.....	67
II.4.d – La spectroscopie locale par effet tunnel .....	67
i) La spectroscopie à balayage .....	68
ii) La spectroscopie à modulation .....	68
BIBLIOGRAPHIES .....	69

## CHAPITRE III – PROTOCOLES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS, DU MACROSCOPIQUE AU NANOMETRIQUE..... 73

III.1 – A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE.....	73
III.1.a – Mesure de conductivité macroscopique.....	73
i) Préparation des échantillons .....	73
ii) Appareillages.....	74
iii) Protocole de mesures.....	75
III.1.b – Mesure de susceptibilité magnétique : SQUID.....	77
i) Préparation des échantillons .....	78
ii) Appareillages.....	78
iii) Protocole de mesures.....	79
III.2 – A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE .....	80
III.2.a – La résonance magnétique nucléaire : RMN.....	81
i) Préparation des échantillons .....	81

ii) Appareillages.....	82
iii) Protocole de mesure .....	82
<i>III.2.b – La résonance paramagnétique électronique : RPE</i> .....	84
i) Préparation des échantillons .....	84
ii) Appareillages.....	85
iii) Protocole de mesure .....	86
III.3 – A L’ECHELLE NANOMETRIQUE .....	88
<i>III.3.a – La microscopie à effet tunnel : STM</i> .....	88
i) Préparation des échantillons .....	88
ii) Appareillages.....	89
iii) Protocole de mesure .....	90
BIBLIOGRAPHIES .....	92

## **CHAPITRE IV – ETUDE COMPARATIVE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DU POLYMER ET DU TETRAMERE D’ANILINE DOPES HCL..... 95**

IV.1 – SYNTHÈSE ET CARACTERISATION .....	95
<i>IV.1.a – Synthèse</i> .....	95
i) La polyaniline.....	95
ii) Le tétramère d’aniline.....	96
<i>IV.1.b – Le post dopage par l’acide chlorhydrique</i> .....	97
<i>IV.1.c – Composition chimique</i> .....	97
<i>IV.1.d – Structure</i> .....	99
IV.2 – LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE.....	103
<i>IV.2.a – Etude par RPE</i> .....	103
<i>IV.2.b – Etude par susceptomètre à SQUID</i> .....	105
IV.3 – DYNAMIQUE DE SPIN .....	107
<i>IV.3.a – Elargissement de la raie RPE sous l’effet de l’oxygène</i> .....	108
<i>IV.3.b – Evolution thermique de la largeur de raie RPE</i> .....	112
i) Mesure sous hélium.....	112
ii) Mesure sous oxygène .....	114
<i>IV.3.c – Temps de relaxation nucléaire <math>T_1</math></i> .....	118
i) Hypothèse de forte anisotropie .....	119
ii) Hypothèse de faible anisotropie.....	122
iii) Analyse numérique globale .....	125
IV.4 – DYNAMIQUE DE CHARGE A L’ECHELLE MACROSCOPIQUE.....	127
<i>IV.4.a – La conductivité macroscopique : résultats expérimentaux</i> .....	128
<i>IV.4.b – Analyse des résultats dans le cadre de deux modèles</i> .....	129
i) Désordre hétérogène : le modèles CELT .....	129
ii) Désordre homogène : le modèle VRH quasi-1D .....	130
iii) Discussion .....	131
BIBLIOGRAPHIES .....	132

<b>CHAPITRE V – ETUDE DE L'AUTO-ORGANISATION DU POLY(3-HEXYLTHIOPHENE) ET DU POLY(3-DODECYLTHIOPHENE) SUR HOPG PAR STM .....</b>	<b>137</b>
V.1 – CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES .....	138
<i>V.1.a – Les P3ATs régio-réguliers .....</i>	<i>138</i>
<i>V.1.b – Détermination de la longueur moyenne des chaînes par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) .....</i>	<i>139</i>
V.2 – AUTO-ORGANISATION DE FILMS MONO-COUCHE DE RR-P3HT ET RR-P3DDT SUR SUBSTRAT DE GRAPHITE HOPG .....	139
<i>V.2.a – Etude à l'échelle mésoscopique .....</i>	<i>139</i>
<i>V.2.b – Caractérisations des polycristaux bidimensionnels .....</i>	<i>142</i>
i) Les axes d'orientations cristallins .....	142
ii) Les mono-domaines .....	142
iii) La distance inter-chaînes $d_{cc}$ .....	142
iv) Analyse des caractéristiques de l'échantillon de RR-P3HT dans l'espace réciproque (transformée de Fourier) .....	144
v) Observation d'une seconde couche .....	145
vi) Stabilité du polymère sur le substrat .....	146
<i>V.2.c – Caractérisations et dimensionnements des chaînes de polymère .....</i>	<i>148</i>
i) Longueur moyenne des chaînes, $L_{chaîne}$ .....	148
ii) Les repliements de chaînes .....	150
iii) La résolution intra-chaîne .....	150
BIBLIOGRAPHIES .....	153
<b>CHAPITRE VI – INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT OU POST DEPOT SUR LA STRUCTURE DES ECHANTILLONS DE RR-P3HT ET RR-P3DDT .....</b>	<b>157</b>
VI.1 – INFLUENCE DU TAUX DE COUVERTURE SUR LA STRUCTURE DU RR-P3HT .....	157
VI.2 – INFLUENCE DU TEMPS ET LE LA TEMPERATURE DE RECUIT SUR LE RR-P3HT .....	161
<i>VI.2.a – Traitement thermique à 333 K .....</i>	<i>162</i>
<i>VI.2.b – Traitement thermique à 358 K .....</i>	<i>164</i>
<i>VI.2.c – Traitement thermique à 388 K .....</i>	<i>167</i>
VI.3 – EFFET DU TAUX DE COUVERTURE SUR LE RR-P3DDT .....	168
<i>VI.3.a – Echantillon présentant un fort taux de couverture .....</i>	<i>168</i>
<i>VI.3.b – Echantillon de RR-P3DDT présentant un faible taux de couverture .....</i>	<i>170</i>
i) La phase compacte (zone $\alpha$ ) .....	171
ii) La phase supra-moléculaire (zones $\beta$ ) .....	171
iii) Dynamisme des chaînes de polymère .....	173
BIBLIOGRAPHIES .....	175
<b>CHAPITRE VII – ETUDES DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DU RR-P3DDT PAR STM/STS .....</b>	<b>179</b>
VII.1 – MODELISATION SIMPLE DE LA JONCTION TUNNEL .....	179
VII.2 – PROFILS DE HAUTEUR MESURES SUR LES IMAGES TOPOGRAPHIQUES .....	182

<i>VII.2.a – « Modélisation » d'une hauteur affichée par le STM</i> .....	182
<i>VII.2.b – Hauteur expérimentale d'une mono-couche de RR-P3DDT</i> .....	185
i) Influence de la valeur de tension de polarisation $V_g$ .....	185
ii) Influence de la valeur du courant tunnel régulé $I_t$ .....	187
VII.3 – STABILITE DE LA JONCTION TUNNEL .....	188
<i>VII.3.a – Mesures à fort courant tunnel</i> .....	189
<i>VII.3.b – Régulation à faible courant tunnel</i> .....	189
VII.4 – SPECTROSCOPIE TUNNEL SUR LE RR-P3DDT .....	191
<i>VII.4.a – « Modélisation » des courbes spectroscopiques <math>I(V)</math> attendues</i> .....	191
<i>VII.4.b – Mesures spectroscopiques du RR-P3DDT</i> .....	193
BIBLIOGRAPHIES .....	198
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>201</b>
BIBLIOGRAPHIES .....	204



# *Introduction*





## Introduction

Les structures  $\pi$ -conjuguées (molécules, oligomères, polymères) présentent un intérêt grandissant notamment dans le domaine des technologies de l'information et de la communication. A court et moyen terme, le développement de l'électronique organique ou « plastique », et des dispositifs associés comme les diodes électroluminescentes déjà sur le marché, va conduire à l'apparition d'une électronique probablement peu performante, mais bon marché, souple, légère qui s'intégrera dans de nouvelles applications à côté des domaines où l'électronique « silicium » continuera d'imposer ces performances. A plus long terme, la perspective des limites physiques de la microélectronique « silicium » pourrait ouvrir un champ d'action plus important aux molécules  $\pi$ -conjuguées, celui de l'électronique moléculaire. Certains développements sont déjà rendus possibles grâce aux progrès réalisés en chimie qui permettent de concevoir des architectures moléculaires ou des matériaux polymères dont les propriétés électroniques sont contrôlées de manière fine<sup>1-3</sup>.

Les systèmes  $\pi$ -conjugués sont des semi-conducteurs intrinsèques. Ils peuvent être rendus conducteurs par un processus de dopage et voir ainsi leur conductivité macroscopique augmenter de plus de dix ordres de grandeurs. En fonction de ce taux de dopage, et pour certains systèmes conjugués comme le polyacétylène, on peut observer au niveau de la conductivité macroscopique, une transition isolant-métal. L'attribution du prix Nobel de Chimie en 2000 à, A. J. Heeger, A. G. Mac Diarmid et H Shirakawa, plus de vingt ans après leur découverte (1977), consacre, d'une certaine manière, l'arrivée à maturité de ce domaine de recherche.

Cependant, il reste de nombreuses questions à éclaircir notamment sur les relations entre structure et propriétés électroniques des systèmes  $\pi$ -conjugués, dopés ou non, qui constituent une problématique importante. Que ce soit dans les systèmes non dopés, semi-conducteurs, ou dans les systèmes dopés, conducteur, la problématique est la même : le désordre joue un rôle crucial sur les propriétés de transport électroniques, la mobilité dans les premiers et la conductivité dans les seconds. Si dans le cas des cristaux moléculaires, le désordre se manifeste pour l'essentiel par la présence de joints de grains<sup>4</sup>, il semblerait que dans les polymères le désordre (défauts de polymérisation, bouts de chaîne, mauvaise conformation de la chaîne, faible cristallinité, hétérogénéité de dopage, structures en fibrilles ou en grains) se manifeste à plusieurs échelles (du nanométrique au macroscopique), masquant ainsi les propriétés intrinsèques du matériau. Pour contourner cet obstacle, une double approche a été entreprise par les chercheurs. D'une part, au niveau de la synthèse et de l'élaboration des molécules, des macromolécules et des matériaux, les efforts déployés par les chimistes ont permis une meilleure organisation du matériau et une diminution notable du désordre. Mais beaucoup reste à faire. D'autre part, des études visant à sonder les propriétés de transport électroniques à différentes échelles ont été entreprises. L'idée sous-jacente est que plus l'échelle de mesure tend vers le nanométrique, plus on élimine des sources de désordre, et par conséquent plus on se rapproche des propriétés intrinsèques du matériau sans défaut.

Associées à des études structurales, elles ont permis de faire émerger des caractéristiques communes à la plupart de ces matériaux. Même si la question reste encore discutée, il semble

qu'une image hétérogène du désordre, avec une échelle spécifique se situant entre 5 et 20 nm, soit beaucoup plus appropriée qu'une image homogène du désordre.

Du fait de la structure linéaire des polymères conducteurs, il existe une meilleure délocalisation des électrons  $\pi$  et par conséquent des porteurs de charge tels que les polarons suivant une direction (le long de la chaîne). Dans ces conditions, on peut raisonnablement s'attendre à ce que la conductivité présente un caractère anisotrope (quasi-unidimensionnel) au moins à une échelle microscopique<sup>5</sup>. De fait, des évidences en faveur d'une forte anisotropie ont été obtenues notamment par les études faisant appel aux méthodes de dynamique de spin. Ces techniques, permettent, dans les systèmes dopés, de sonder la conductivité à l'échelle microscopique lorsque les porteurs de spin sont aussi les porteurs de charge (cas des polarons dans les polymères conducteurs). Ces méthodes sont basées sur la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) où la mesure du temps de relaxation nucléaire longitudinal fournit des informations indirectes sur la dynamique des spins électroniques et sur la RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) qui sonde directement les spins électroniques. Par ailleurs, alors qu'il existe un consensus sur le fait que la polyaniline, un des polymères conducteurs les plus étudiés, dopée avec certains contre ions de type sulfate peut présenter un état métallique dont les signatures existent aux échelles macroscopiques et microscopiques<sup>6</sup>, la question est controversée dans la polyaniline dopée avec l'ion chlorure, a priori beaucoup plus désordonnée. Alors qu'aucune signature d'un éventuel comportement métallique n'apparaît sur la conductivité macroscopique, des études basées sur l'évolution thermique de la largeur de raie RPE concluent en faveur d'un état métallique. Afin d'approfondir ces questions, nous avons mené une étude comparative entre le polymère d'aniline et un de ses systèmes modèles, le tétramère d'aniline. Avec les oligomères, chaînes polymères courtes de longueur définie, calibrée et contrôlable, on dispose d'un ensemble de molécules aux propriétés identiques. Notre objectif sera notamment de préciser l'influence de la longueur des chaînes et de la structure sur la nature des états électroniques (localisés ou étendus), l'anisotropie locale de la conduction électronique (intra-chaîne et inter-chaîne). Le choix du contre ion s'est naturellement porté sur l'ion chlorure. Outre que la question de l'existence d'un état métallique évoquée plus haut, concerne la polyaniline dopée avec cet ion, il possède le grand avantage de faciliter les interprétations des mesures de relaxation nucléaire (pas de protons en dehors des chaînes polymères).

Les méthodes de dynamique de spin ne sont pertinentes que dans les systèmes dopés, où existent des porteurs de charge (et de spin) en concentration suffisamment élevée. D'autre part, ces méthodes sondent les propriétés de transport en moyenne et à une échelle allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, intermédiaire entre la chaîne (le nanomètre) et le macroscopique.

Pour aller plus loin et véritablement atteindre l'échelle locale, le laboratoire s'est doté de techniques de champ proche. L'objectif est à terme de corréler grâce aux différentes techniques (AFM, STM et méthodes associées) la structure et les propriétés électroniques des systèmes  $\pi$ -conjugués à l'échelle locale. Pendant le déroulement de ma thèse, j'ai pris part à des études sur des composés modèles pour la microélectronique organique. Les poly(3-alkylthiophènes), présentant une aptitude à l'auto-organisation et de bonnes propriétés physiques<sup>7,8</sup>, sont de bons candidats pour ces études. Comme dans le cas des polymères conducteurs, le désordre constitue une limite évidente au transport électronique. La microscopie à effet tunnel donnera accès aux propriétés structurales de l'échantillon (désordre à multi échelle, taille des zones organisées, etc) à plusieurs échelles, mais aussi aux propriétés électroniques locales par le biais de la spectroscopie à effet tunnel.

L'objectif général de cette thèse est d'apporter des éléments de réponses aux questions soulevées précédemment à propos notamment des relations entre les propriétés électroniques des systèmes  $\pi$ -conjugués et la structure.

Dans le chapitre I, nous rappellerons les propriétés structurales et électroniques des polymères semi-conducteurs et conducteurs organiques. On abordera les modifications électroniques engendrées par le dopage, qui permet d'obtenir un polymère conducteur à partir d'un polymère semi-conducteur. D'un point de vue structural, on introduira les structures cristallographiques déjà rapportées sur un système dopé (la polyaniline)<sup>9-12</sup> et sur des systèmes non dopés, les poly(3-alkylthiophènes)<sup>8, 13-17</sup>. Ce chapitre se terminera par un rappel succinct des possibilités et des intérêts de l'utilisation de ces matériaux dans l'industrie<sup>18-27</sup>.

Le chapitre II s'attachera à introduire les outils théoriques permettant l'analyse des résultats obtenus. Dans un premier temps, les propriétés de transport macroscopiques seront étudiées. On introduira les deux images possibles qui ont été avancées dans la littérature pour décrire ces systèmes polymères : l'image du désordre homogène et l'image du désordre hétérogène. Dans un deuxième temps, seront décrits les phénomènes magnétiques mis en jeu lors des expériences de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Ces techniques permettront d'obtenir des informations sur les propriétés électroniques microscopiques des polymères et notamment sur le type de conduction (quasi-1D). La troisième partie de ce chapitre fera, comme dans le cas de la RMN et de la RPE, appel à la physique quantique pour décrire le phénomène d'effet tunnel mis à profit dans les microscopes du même nom. On expliquera comment un microscope exploitant ce phénomène peut conduire à des résolutions structurales sub-nanométriques et donner l'accès aux propriétés électroniques locales.

Durant ces trois années de thèse, de nombreux dispositifs expérimentaux ont été utilisés, ils seront décrits dans le chapitre III. Ils permettent l'analyse des échantillons de l'échelle macroscopique (conductivité macroscopique, magnétomètre à SQUID) à l'échelle nanométrique (microscope à effet tunnel) en passant par l'échelle microscopique (RMN et RPE). Dans cette partie, on abordera aussi les conditions expérimentales dans lesquelles les échantillons ont été préparés.

Le chapitre IV présentera les résultats obtenus sur un polymère conducteur (la polyaniline) et un de ces systèmes modèles (la tétraaniline). Le but de cette étude comparative entre ces deux composés, est l'approfondissement des connaissances des propriétés électroniques. Il sera fait appel à des mesures de susceptibilité magnétique (par SQUID et par RPE) afin de déterminer le nombre de porteurs de spin (polarons) dans les systèmes. Par les mesures de dynamique de spin (RMN et RPE), on déterminera la dimensionnalité des mouvements des porteurs de spin à l'échelle microscopique. Tous ces résultats feront l'objet d'une discussion avec l'appui de l'étude structurale par diffraction des RX.

Les chapitres V et VI s'intéressent aux propriétés d'auto-organisation d'une mono-couche d'un polymère semi-conducteur par microscopie à effet tunnel. Le chapitre V caractérisera plus spécifiquement l'organisation que prennent les chaînes de polymère déposées sur un substrat de graphite (HOPG). On observera directement les chaînes polymères : elles sont caractérisées par l'orientation qu'elles prennent sur le substrat, les défauts les constituant, « l'emboîtement » entre deux chaînes possibles et aussi la taille des zones cristallisées qu'elles peuvent former. Dans le chapitre VI, on montrera qu'avec le contrôle des paramètres de dépôt (quantité de solution déposé) ou de post dépôt (traitement thermique), on peut faire varier la structure que prend le polymère sur le substrat. On mettra en évidence pour la première fois par microscopie à sonde locale, une ségrégation de phases dans un échantillon de poly(3-alkylthiophène).

Les propriétés électroniques des poly(3-alkylthiophènes) déposés sur substrat vont être abordées dans le chapitre VII. La relation entre la forme du courant tunnel régulé dans les régimes à courant élevé ou à courant faible, et la hauteur mesurée des mono-couches sondées sera abordée. Les premières mesures de spectroscopie à effet tunnel permettront d'avoir accès aux propriétés électroniques de l'échantillon de polymère.

## Bibliographies

- [1] A. J. Heeger, Reviews of Modern Physics **73**, 681 (2001).
- [2] A. G. MacDiarmid, Reviews of Modern Physics **73**, 701 (2001).
- [3] H. Shirakawa, Reviews of Modern Physics **73**, 713 (2001).
- [4] A. B. Chwang and C. D. Frisbie, Journal of Applied Physics **90**, 1342 (2001).
- [5] P. Y. Mabboux, in *Sciences Physiques* (Institut National Polytechnique, Grenoble, 1996).
- [6] B. Beau, in *Sciences Physiques* (Université Joseph Fourier - Sciences et Géographie, Grenoble, 1998).
- [7] H. Sirringhaus, N. Tessler and R. H. Friend, Science **280**, 1741 (1998).
- [8] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, et al., Nature **401**, 685 (1999).
- [9] J. P. Pouget, M. E. Jozefowicz, A. J. Epstein, et al., Macromolecules **24**, 779 (1991).
- [10] M. E. Jozefowicz, R. Laversanne, H. H. S. Javadi, et al., Physical Review B Condensed Matter **39**, 12958 (1989).
- [11] M. Laridjani, J. P. Pouget, E. M. Scherr, et al., Macromolecules **25**, 4106 (1992).
- [12] M. J. Winokur and B. R. Mattes, Macromolecules **31**, 8183 (1998).
- [13] R. D. McCullough, Advanced Materials **10**, 93 (1998).
- [14] K. Tashiro, M. Kobayashi, T. Kawai, et al., Polymer **38**, 2867 (1997).
- [15] K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, M. Guldstein, et al., Macromolecules **33**, 3120 (2000).
- [16] E. Mena-Osteritz, Advanced Materials **14**, 609 (2002).
- [17] E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, et al., Angewandte Chemie-International Edition **39**, 2680 (2000).
- [18] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Applied Physics Letters **51**, 913 (1987).
- [19] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, et al., Advanced Materials **15**, 917 (2003).
- [20] A. Babel and S. A. Jenekhe, Journal of Physical Chemistry B **107**, 1749 (2003).
- [21] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Masearo, IBM Journal of Research and Development **45**, 11 (2001).
- [22] G. M. Wang, J. Swensen, D. Moses, et al., Journal of Applied Physics **93** (10) Part 1, 6137 (2003).
- [23] T. Nakajima and T. Kawagoe, Synthetic Metals **28**, C629 (1989).
- [24] T. Taka, Synthetic Metals **41-43**, 1177 (1991).
- [25] J. Joo and A. J. Epstein, Applied Physics Letters **65**, 2278 (1994).
- [26] F. Larmat, J. R. Reynolds and Qiu-Yongjian, Synthetic Metals **79**, 229 (1996).
- [27] Y. Kudoh, K. Akami and Y. Matsuya, Synthetic Metals **102**, 973 (1999).



# *Chapitre I :*

## *Les polymères conjugués et conducteurs*



<b>CHAPITRE I – LES POLYMERES CONJUGUES ET CONDUCTEURS.....</b>	<b>11</b>
I.1 – LES SYSTEMES NON DOPES : LES POLYMERES SEMI-CONDUCTEURS.....	11
I.1.a – La structure chimique.....	11
I.1.b – La structure électronique.....	13
i) Les polymères à l'état fondamental dégénéré.....	15
ii) Les polymères à l'état fondamental non dégénéré.....	15
I.2 – LES SYSTEMES DOPES : LES POLYMERES CONDUCTEURS .....	16
I.2.a – Cas général .....	16
i) Les polarons / les bipolarons .....	18
ii) Les solitons.....	21
I.2.b – Cas particulier : la poly(aniline).....	22
I.3 – STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE .....	23
I.3.a – Structure de la PANI-HCl .....	24
i) La polyaniline de classe I : les formes EB I et ES I.....	24
ii) La polyaniline de classe II : les formes EB II et ES II.....	24
I.3.b – Structure des poly(3-alkylthiophènes).....	26
I.3.c – Le désordre.....	28
i) Le désordre homogène.....	28
ii) Le désordre hétérogène.....	28
I.4 – APPLICATIONS.....	29
I.4.a – Applications des polymères semi-conducteurs.....	29
i) Diodes électroluminescentes organiques (OLED).....	29
ii) Transistors à effet de champ organique (OFET).....	30
iii) Les cellules photovoltaïques.....	32
I.4.b – Applications des polymères conducteurs.....	32
i) Les batteries.....	32
ii) Le blindage électromagnétique.....	33
iii) Les condensateurs .....	33
BIBLIOGRAPHIES .....	34

## Chapitre I – Les polymères conjugués et conducteurs

La grande majorité des polymères conjugués sont constitués d'une alternance de simple (type  $\sigma$ ) et de double (type  $\pi$ ) liaisons carbonées, qui assurent des fonctions différentes :

- la configuration  $\sigma$  permet de maintenir la cohérence de la structure.
- la liaison  $\pi$  permet une délocalisation des électrons sur la macromolécule.

Même si dans cette configuration, les états électroniques attendus sont étendus, le matériau reste semi-conducteur et leur conductivité est de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-7}$  S. cm<sup>-1</sup>.

Par une opération de dopage nous pouvons augmenter leurs valeurs de conductivité d'une dizaine d'ordres de grandeur. Ainsi dopés, ils possèdent une conductivité proche des métaux conventionnels (  $10^5$  S. cm<sup>-1</sup> pour les meilleurs polymères conducteurs)<sup>1-8</sup>.

### I.1 – Les systèmes non dopés : les polymères semi-conducteurs

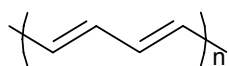
#### I.1.a – La structure chimique

Dans le Tableau I-1, différents polymères conjugués sont répertoriés par familles de structures chimiques (*cf.* Figure I-1).

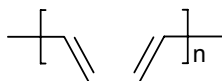
Famille de polymère	Exemple
• Polyénique	Poly(acétylène) (PA)
• Aromatique	Poly(para-phénylène) (PPP)
• Aromatique hétérocyclique	Poly(thiophène) (PT) <b>Poly(3-alkylthiophène) (P3AT)</b> Poly(pyrrole) (PPy)
• Aromatique hétéroatome	Poly(para-sulfure de phénylène) (PPS) <b>Poly(aniline) (PANI)</b>
• Mixte	Poly(para-phénylènevinylène) (PPV) Poly(para-thiénylènevinylène) (PTV)

Tableau I-1 : familles de polymères conjugués.

### Polyènique

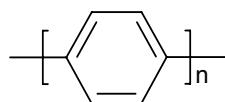


*trans* - polyacétylène  
(*trans* - PA)

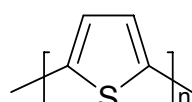


*cis* - polyacétylène  
(*cis* - PA)

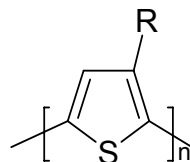
### Aromatique



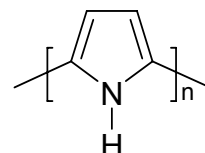
Poly(*para*-phénylène)  
(PPP)



Poly(thiophène)  
(PT)



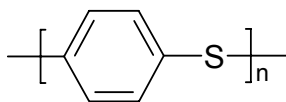
Poly(3-alkylthiophène)  
(P3AT)



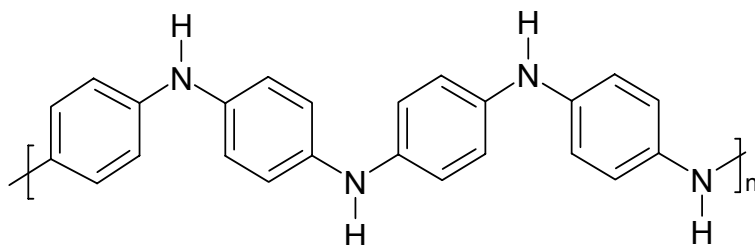
Poly(pyrrole)  
(PPy)

### Aromatique hétérocyclique

### Aromatique hétéroatome

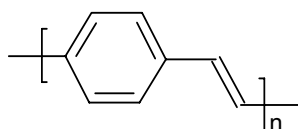


Poly(*para*-sulfure de phénylène)  
(PPS)

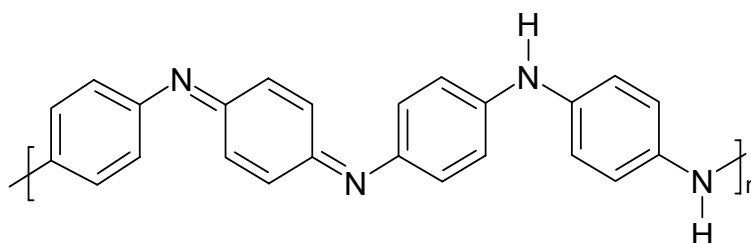


Leucoéméraldine base : forme totalement réduite  
(PANI - LEB)

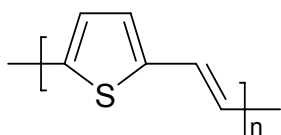
### Mixte



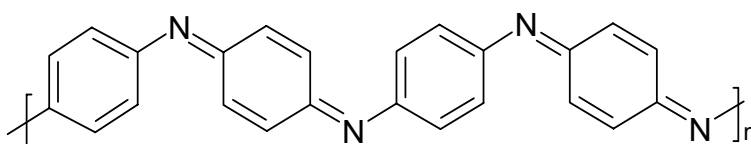
Poly(*para*-phénylènevinylène)  
(PPV)



Eméraldine base : forme partiellement oxydée  
(PANI - EB)



Poly(*para*-thiénylènevinylène)  
(PTV)



Pernigraniline base : forme totalement oxydée  
(PANI - PNGB)

Figure I-1: structure chimique de polymères conjugués.

L'une des limites de ces systèmes  $\pi$ -conjugués a longtemps été leur non solubilité dans des solvants organiques, ce qui les rendait difficiles à caractériser. Pour remédier à cette difficulté, on peut, dans certains cas, greffer des groupements latéraux flexibles à la chaîne principale rigide<sup>9</sup>. Cette modification ne se contente pas uniquement de rendre solubles les systèmes  $\pi$ -conjugués, elle peut leur conférer de surplus, des propriétés électroniques et optiques intéressantes. Ainsi la caractérisation et la mise en œuvre sont devenues possibles, mais également plus faciles, ce qui ouvre de vastes domaines d'applications.

### I.1.b – La structure électronique

Les niveaux des orbitales moléculaires d'une macromolécule dépendent de sa longueur (effective) de conjugaison, c'est à dire du nombre de répétition  $n$  du monomère (unité de répétition de base). La Figure I-2<sup>10</sup> montre l'évolution des niveaux d'énergies HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbitals* : niveaux de plus haute énergie occupé) et LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbitals* : niveaux de plus basse énergie inoccupé) d'un système en fonction de  $n$ .

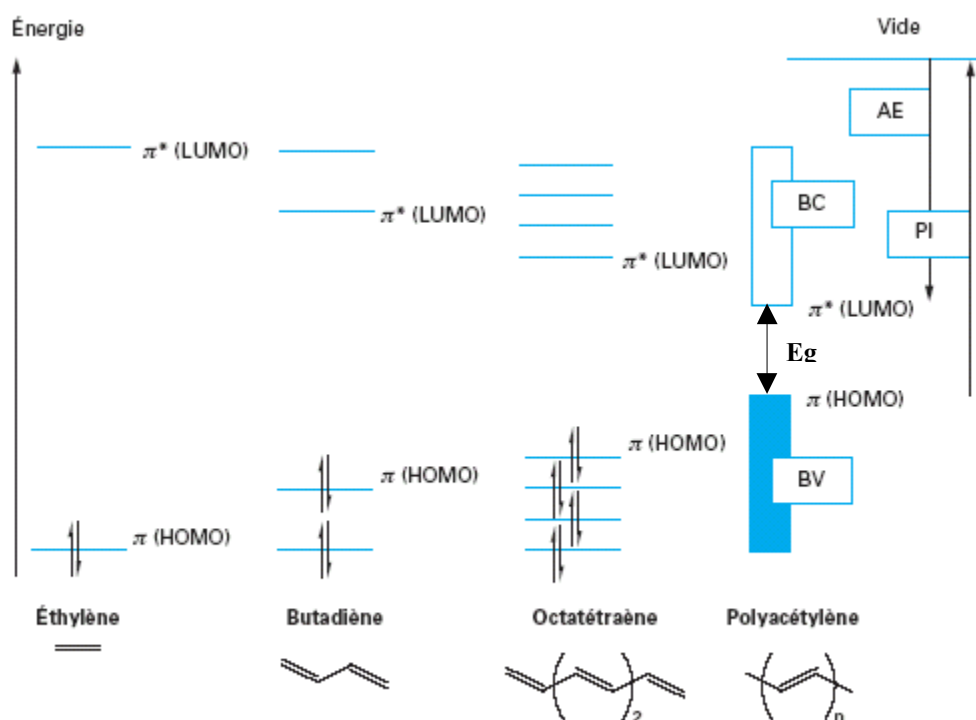


Figure I-2<sup>10</sup> : diagramme des orbitales moléculaires (niveaux  $\pi$ ).

Ainsi lorsque  $n$  devient grand (limite de la chaîne infinie), il devient impossible de distinguer les niveaux d'énergies. D'une suite discrète de niveaux, on passe à une situation où les niveaux sont regroupés en deux bandes, au sein desquelles ils constituent un quasi-continuum :

- la **bande de valence** (BV) regroupe les états HOMO : elle est pleine à température nulle.
- la **bande de conduction** (BC) regroupe les états LUMO : elle est vide à température nulle.

La zone comprise entre la BV et la BC est appelée bande interdite « **gap** », elle est caractérisée par sa largeur  $E_g$ . Il n'y a pas de niveau permis dans cette bande. Elle peut aussi être décrite comme la différence entre le potentiel d'ionisation (PI : énergie nécessaire pour céder un électron du plus haut état HOMO) et l'affinité électronique (AE : énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le plus bas état LUMO).

Rappelons que dans les matériaux en général, une distinction qualitative est faite entre les isolants et les semi-conducteurs.

1. **Les semi-conducteurs** : la largeur de gap est comprise entre 0 et environ 2 à 3 eV. A température nulle, la BV est complètement remplie et la BC est vide. Les porteurs de charge peuvent être activés par diverses stimulations, notamment thermiques et optiques.
2. **Les isolants** : la largeur de gap est supérieure à 4 eV. Compte tenue de la largeur de gap, l'excitation par voie thermique des porteurs dans la BC est très difficile.

Rappelons également que les matériaux cristallins dans lesquels, à température nulle, la dernière bande non vide n'est pas totalement remplie sont, en l'absence de désordre, des métaux.

La plupart des polymères conjugués se situent à la « frontière » entre les semi-conducteurs et les isolants (à l'exception de ceux modifiés pour obtenir de faibles gaps<sup>11-13</sup>), ils possèdent un gap de quelques eV. Dans le Tableau I-2, les gaps des polymères conjugués les plus étudiés ou utilisés sont indiqués.

Polymère conjugué	Gap (eV)	Polymère conjugué	Gap (eV)
Trans-PA	1,4-1,5 <sup>14, 15</sup>	PPP	2,7 <sup>16, 17</sup>
<b>PANI-EB</b>	<b>1,4<sup>18, 19</sup></b>	PPV	2,5-2,7 <sup>19-21</sup>
PANI-PNGB	1,8-2,0 <sup>18, 19</sup>	PPy	3,2 <sup>22</sup>
<b>PT</b>	<b>2,0-2,1<sup>23, 24</sup></b>	PANI-LEB	3,8 <sup>18, 19</sup>

Tableau I-2 : gap des principales familles de polymères conjugués.

Selon la symétrie de leur état fondamental, les polymères conjugués sont classés suivant deux catégories :

- i. état fondamental dégénéré (plusieurs formes topologiquement différentes du même polymère présentent la même énergie).
- ii. état fondamental non dégénéré (éventuellement plusieurs formes associées à des minimaux d'énergies locaux, mais une seule forme est associée au minimum général).

### i) Les polymères à l'état fondamental dégénéré

Le polyacétylène en est le prototype. Les énergies associées aux deux topologies correspondant aux structures 1 et 2 sont égales (*cf.* Figure I-3).

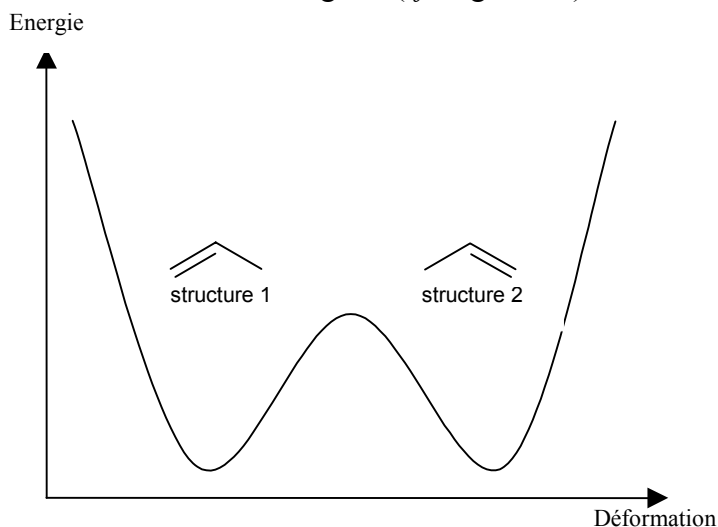


Figure I-3 : dégénérescence de l'état fondamental dans le polyacétylène.

### ii) Les polymères à l'état fondamental non dégénéré

La plupart des polymères conjugués présentent deux formes résonantes caractérisées par des énergies différentes. A titre d'exemple, une différence d'énergie existe entre la forme aromatique et la forme quinoïdique du monomère de thiophène (*cf.* Figure I-4). A son état fondamental, la forme aromatique sera favorisée.

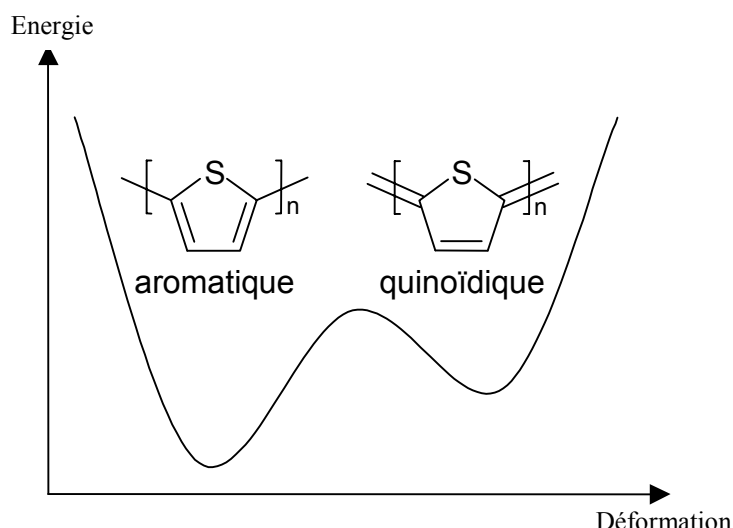


Figure I-4 : état fondamental non dégénéré dans le polythiophène.

Pour pouvoir allier les propriétés mécaniques des polymères à celles conductrices des métaux et ainsi obtenir un polymère conducteur, on effectue une « modification chimique » de ces polymères semi-conducteurs qu'on appelle le « dopage ».

Une autre approche consisterait à synthétiser directement un polymère dans lequel la largeur du gap,  $E_g$ , serait très faible. Cette stratégie semble buter sur des limites intrinsèques.

La suite du chapitre traitera du dopage, méthode qui apporte les meilleurs résultats de conductivités.

## ***1.2 – Les systèmes dopés : les polymères conducteurs***

### **1.2.a – Cas général**

On parle de « dopage » de polymères, par analogie avec le dopage des semi-conducteurs inorganiques (classiques), même si, le processus chimique et le phénomène physique engendré sont très différents. Le principe du dopage des semi-conducteurs classiques consiste à introduire des impuretés donneuses (dopage de type n), ou accepteuses (dopage de type p) dans le matériau par substitution des atomes d'origine. Du fait de la rigidité du réseau cristallin, le diagramme de bandes du matériau n'est pas modifié et le dopage n (ou p) revient à introduire dans le bas de la bande de conduction (ou le haut de la bande de valence) un électron (ou un trou) délocalisé comme le montre la Figure I-5.

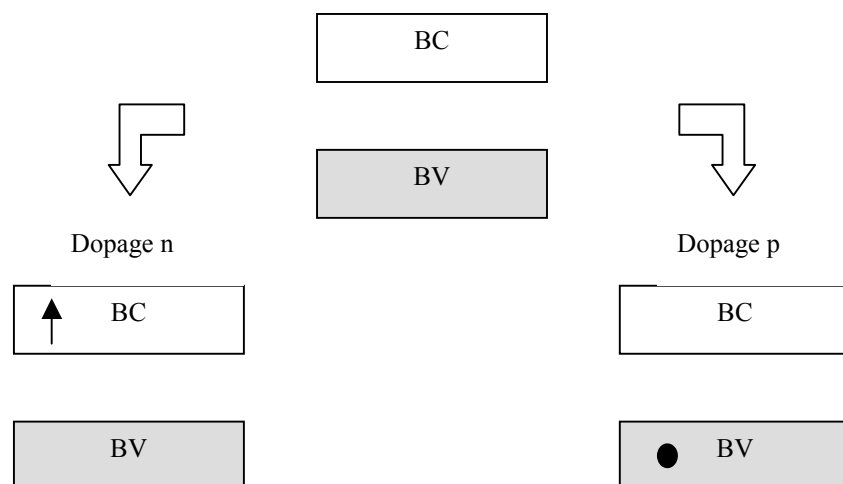


Figure I-5 : dopage des semi-conducteurs inorganiques.

Le dopage des polymères conducteurs est une véritable réaction d'oxydoréduction du polymère qui peut être effectué soit par voie électrochimique, soit par exposition à des gaz, soit en solution contenant des espèces oxydantes (type p) ou réductrices (type n). Lorsqu'une charge est introduite dans la chaîne du polymère, elle engendre une déformation de la chaîne due au fort couplage électron-phonon. Nous ne sommes plus dans un schéma de bandes rigides. Du fait de la déformation du réseau, des états appartenant aux bandes de valence et de conduction sont profondément modifiés. Ils sont déplacés et apparaissent comme des états localisés dans le gap (*cf.* Figure I-6). Parallèlement, le nombre d'états qui restent dans la bande de Valence et dans la bande de Conduction diminue d'autant. Pour compenser l'apparition d'une charge sur le squelette macromoléculaire conjugué, la neutralité du système est assurée par l'insertion d'un contre ion au voisinage de la chaîne. Contrairement au dopage des semi-conducteurs classiques, celui-ci est réversible et facilement contrôlable.

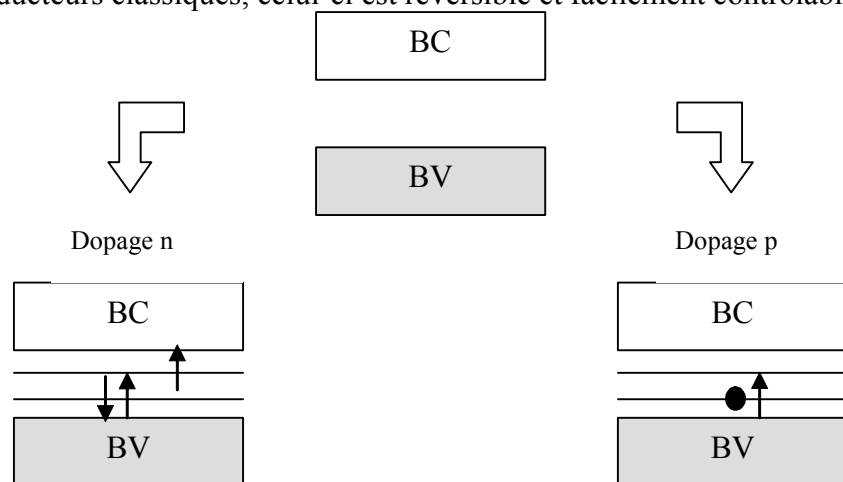


Figure I-6 : dopage des polymères conducteurs.

Les espèces introduites (porteurs de charge) permettent d'assurer le transport électronique dans ces matériaux. En fonction du dopant et du taux de dopage, on peut observer une transition isolant-conducteur voire dans certains cas isolant-métal (*cf.* Figure I-7).



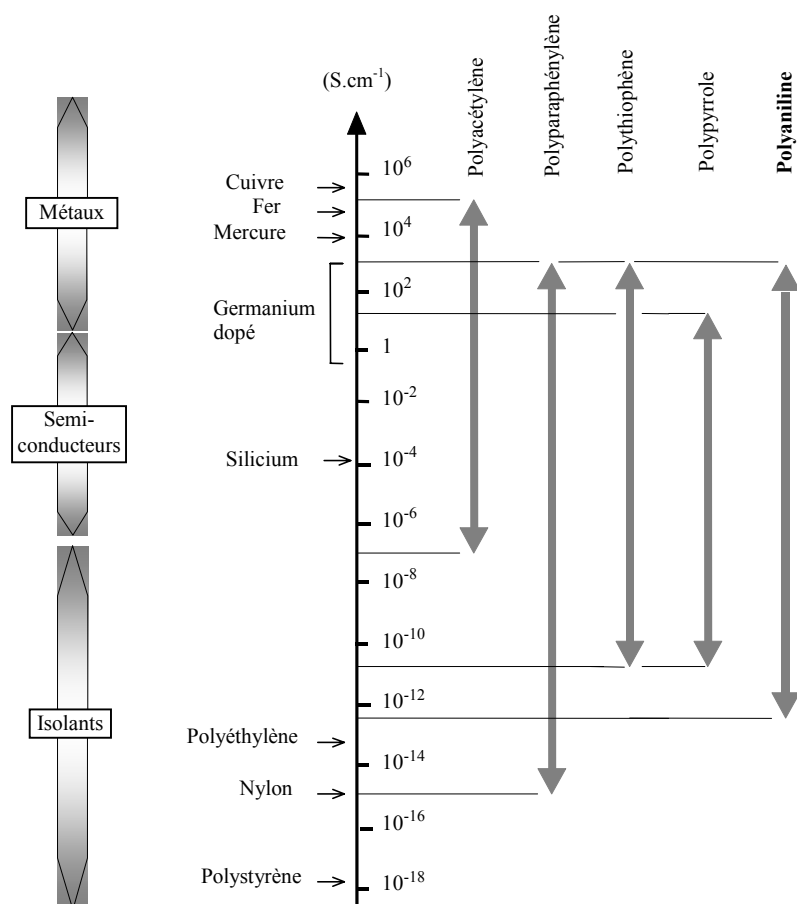


Figure I-7 : conductivité de divers PC (différents taux de dopage) et de matériaux classiques à 300 K.

### Les porteurs de charge

Lors du processus de « dopage », l'introduction des charges modifie localement l'alternance des simples et doubles liaisons, ce qui en retour localise les porteurs de charge sur la chaîne. Les quasi-particules ainsi formées peuvent se classer en deux types :

- i. les polarons / les bipolarons dans les polymères à état fondamental non dégénéré.
- ii. les solitons chargés dans les polymères à état fondamental dégénéré.

#### **i) Les polarons / les bipolarons**

Le **polaron** (ou ion radical pour le chimiste) est une charge positive ou négative, unique associée à une déformation locale de la chaîne polymère (*cf.* Figure I-8). Il est localisé sur un nombre fini de cycles. Le polaron est à la fois un porteur de charge (valeur  $\pm e$ ) et un porteur de spin (valeur  $\frac{1}{2}$ ). Le déplacement (cohérent ou par sauts) des polarons le long du squelette de la macromolécule (contribution intra-chaîne) ou de chaîne à chaîne (contribution inter-chaîne) contribue au transport électronique dans le matériau.

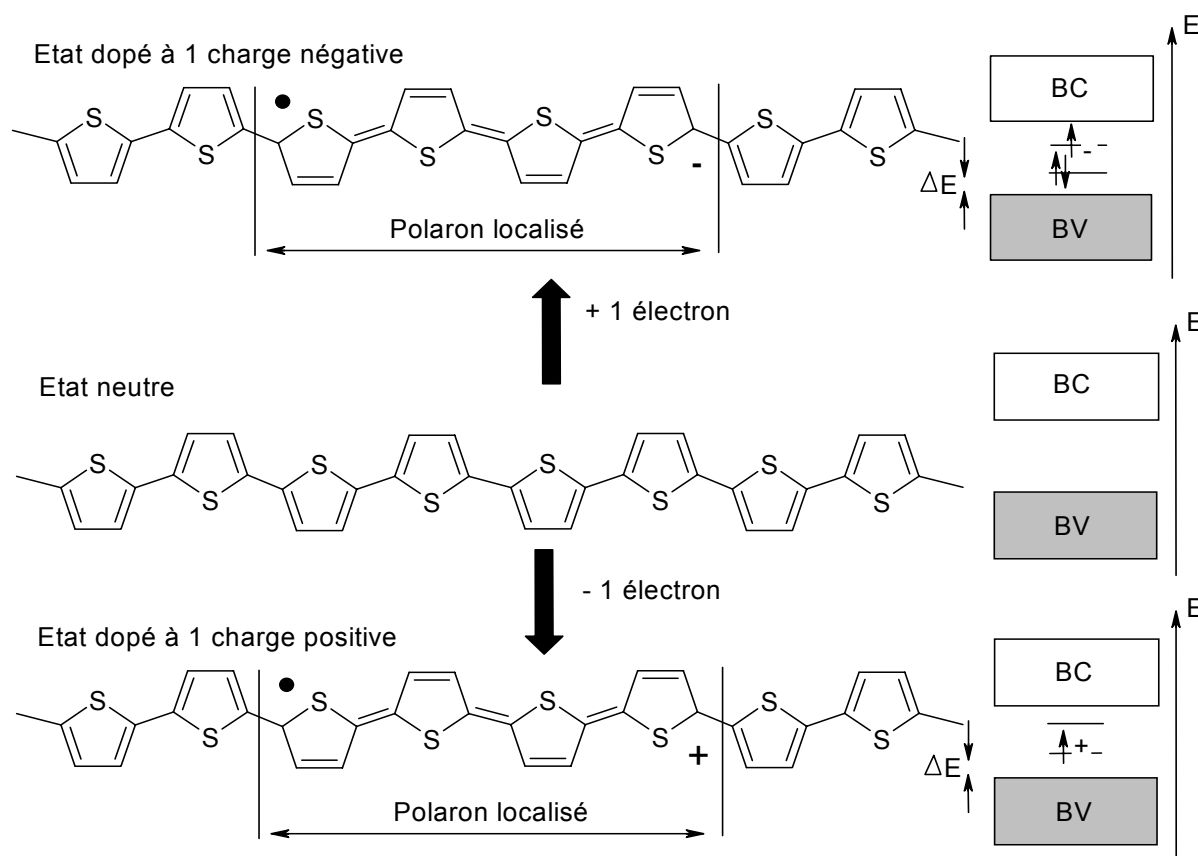


Figure I-8 : mécanisme d'apparition d'un polaron dans le polythiophène.

Dans le diagramme de bandes, la déformation associée au polaron fait apparaître deux niveaux d'énergie créés se situant dans le gap : un niveau occupé par un seul électron proche de la BV, et un niveau « symétrique » proche de la BC vide, dans le cas d'un polaron positif. L'apparition des polarons peut être mise en évidence par Résonance Paramagnétique Electronique<sup>25</sup> (RPE), ou par mesures optiques<sup>26</sup>. Supposons que l'on ait créé un polaron et que l'on vienne enlever (ou rajouter) un deuxième électron. Deux scénarios sont envisageables :

- **A** : on crée un deuxième polaron de même signe, à côté du premier (cf.

Figure I-9).

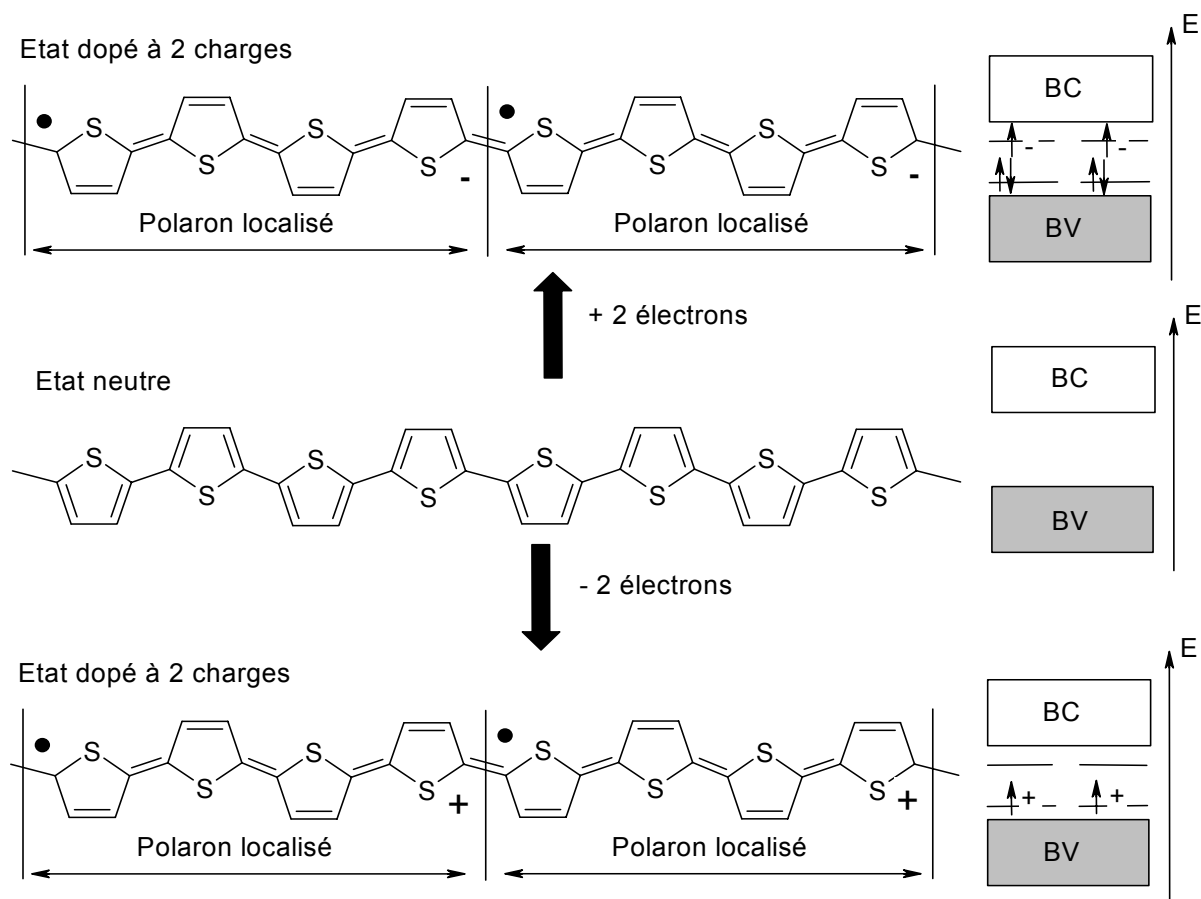


Figure I-9 : mécanisme de dopage avec 2 polarons sur la chaîne de polythiophène.

- **B** : on enlève (ou rajoute) un électron supplémentaire au polaron existant. Une nouvelle quasi-particule est créée, le **bipolaron**, dans lequel deux charges sont accommodées dans la même déformation locale de la chaîne (cf. Figure I-10). Le bipolaron porte une charge (valeur  $\pm 2e$ ) mais possède un spin nul ( $S = 0$ ), ce qui le rend « invisible » par RPE.

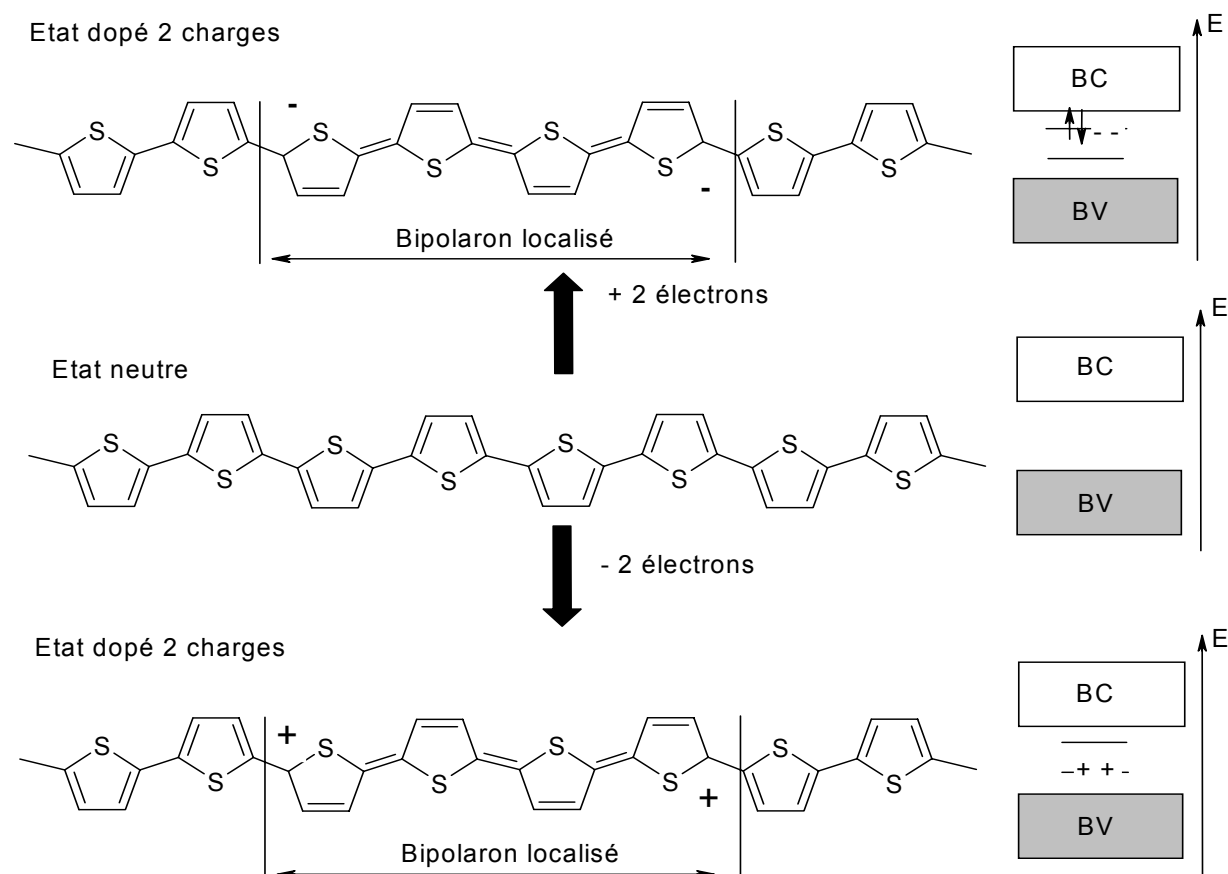


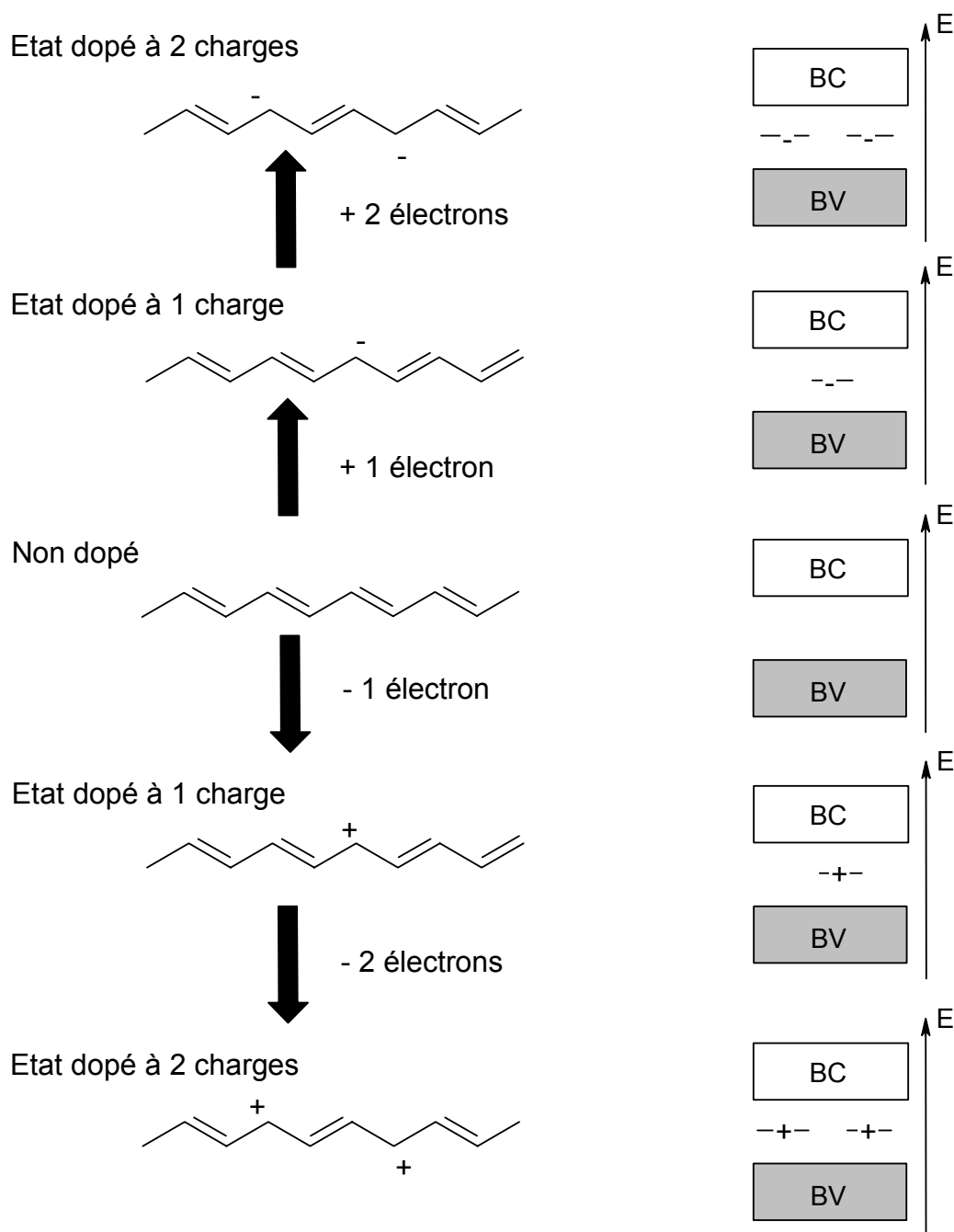
Figure I-10 : mécanisme de dopage avec 1 bipolaron sur la chaîne de polythiophène.

Le scénario réaliste est celui qui minimise l'énergie de la chaîne<sup>27</sup>. Le bilan énergétique entre la création de deux polarons et celle d'un bipolaron est en première approximation, et à faible taux de dopage, environ égal à la différence ( $\Delta E - U$ ) entre l'énergie de déformation élastique de la chaîne,  $\Delta E$ , associé à une quasi-particule et l'énergie de répulsion coulombienne,  $U$ , entre les deux charges associées dans la même déformation locale. Si  $\Delta E > U$ , le scénario **B** (bipolaron) sera favorisé et inversement.

Lorsque le taux de dopage devient important, les quasi-particules interagissent (recouvrement des fonctions d'ondes). On parlera alors de bande polaronique ou bipolaronique.

## ii) Les solitons

Cette quasi particule dite « soliton chargé »<sup>28</sup> apparaît lors du dopage des systèmes à état fondamental dégénéré (ex : *trans*-polyacétylène). Le soliton se présente comme un défaut séparant deux parties de la chaîne présentant une phase inverse de l'alternance des doubles et simples liaisons. Les solitons présentent une relation spin-charge différente de celle des polarons. Le soliton chargé possède une charge  $\pm e$  mais un spin nul ( $S = 0$ ) alors qu'un soliton neutre ( $q = 0$ ) possède un spin  $S = \frac{1}{2}$ . A fort taux de dopage les solitons peuvent former une bande de solitons. Dans ces systèmes, les solitons chargés assurent le transport électronique.

Figure I-11 : mécanisme de dopage avec des solitons pour le *trans*-polyacétylène.

### I.2.b – Cas particulier : la poly(aniline)

Comme tous les polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) dans sa forme leucoéméraldine base (*cf.* Figure I-1) peut être dopée par réaction d'oxydation, ce qui s'accompagne d'une diminution (dopage type p) du nombre d'électrons  $\pi$  du système. On obtient alors la forme éméraldine sel. Comme il est montré dans la Figure I-7, les conductivités peuvent atteindre quelques centaines  $\text{S}/\text{cm}^{-1}$ .

Une autre alternative est possible dans le cas de la PANI (aussi mis en évidence pour des polyvinylènes hétérocycliques par *Han et Eisenbaumer*<sup>29</sup>). Un dopage protonique basé sur un processus acido-basique réversible peut être envisagé. Ce mécanisme s'effectue sans

modification du nombre d'électrons  $\pi$  du système<sup>30</sup>, seules les orbitales p de ces électrons sont modifiées. En effet, en partant d'une autre forme de la polyaniline (la forme émeraude base (cf. Figure I-1)), la forme émeraude sel (ES, état conducteur) est obtenue par protonation des atomes d'azotes, sans modification de l'état d'oxydoréduction de la chaîne. Les propriétés acido-basiques de la PANI, caractérisées par deux valeurs de  $pK_a$  égaux à 2,5 et 5,5 (respectivement attribués aux fonctions amines et imines<sup>31,32</sup>), rendent cette réaction possible. La plupart des études montrent que la protonation s'effectue prioritairement sur les sites imines<sup>33</sup> ( $-N=$ ) de la structure. Il semblerait d'après certains auteurs qu'une protonation de certains sites amines est également possible<sup>34</sup>. Le taux de dopage de ces échantillons peut être contrôlé et sera compris entre 0 et 50 % molaire par unité de mère d'aniline (notons qu'un taux de 50 % équivaut à la protonation de tous les sites imines). Lors du dopage, un réarrangement interne s'effectue pour ne laisser place qu'à des cycles équivalents de types benzéniques (cf. Figure I-12). Le contre-ion  $A^-$  assure l'électroneutralité du système.

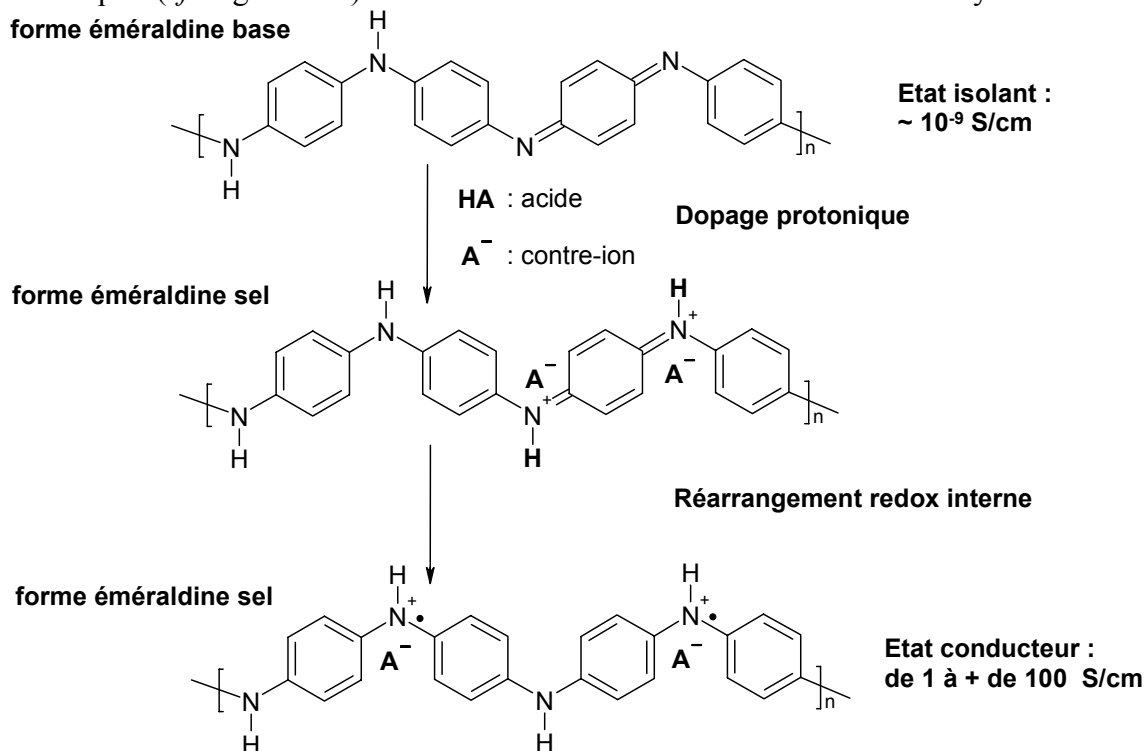


Figure I-12 : dopage protonique de la PANI à partir de la forme émeraude base.

### I.3 – Structure cristallographique

Dans cette partie, sera présentée plus particulièrement la structure de la PANI dopée HCl et des poly(3-alkylthiophènes), les deux polymères étudiés durant les trois années de thèse. Notons que les échantillons utilisés pour les études de diffraction des rayons X (DRX) sont des films épais ou des poudres. Par conséquent, cette technique donne accès à des valeurs moyennes des paramètres structuraux dans la masse. Afin d'extraire des informations plus localisées, on aura recours aux techniques à sonde locale.

### I.3.a – Structure de la PANI-HCl

On résume ici les principaux résultats de la littérature concernant les études de diffraction des RX sur la PANI-HCl<sup>35-38</sup>. Il apparaît que la structure des différentes formes de la polyaniline dépend de leur mode de préparation. On distingue deux classes : la classe I comprenant l'éméraldine sel (ES I) et éméraldine base (EB I) et la classe II incluant EB II, ES II et EB II'.

#### i) La polyaniline de classe I : les formes EB I et ES I

La synthèse de la polyaniline par voie oxydante<sup>39</sup> conduit à la forme dopée appelée ES I. Les caractéristiques pouvant être extraites des études de diffraction des RX sont : le taux (ou indice) de cristallinité, la structure cristallographique et les paramètres de maille. Dans la forme ES I totalement dopée (50 % molaire), le taux de cristallinité est en général voisin de 50 %, cette forme présente une structure pseudo-orthorhombique (*cf.* Figure I-13).

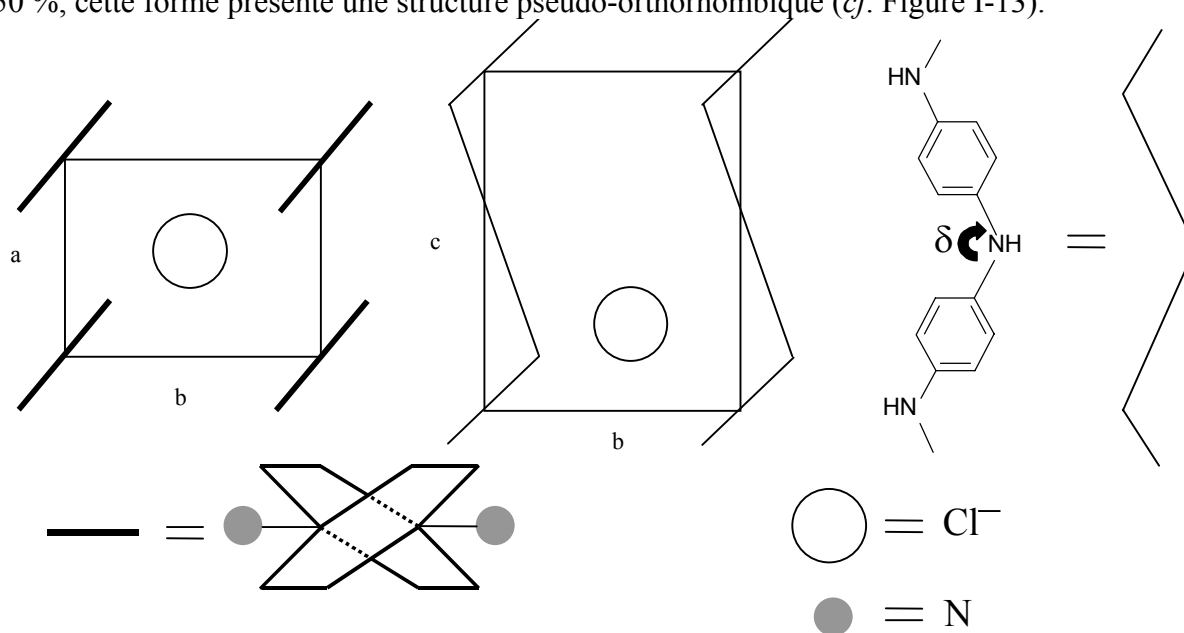


Figure I-13 : structure ES I dopée HCl.

Les paramètres de maille (indice de Miller  $hkl$ ) obtenus sont les suivants :  $a = 4,3 \text{ \AA}$  ( $100$ ),  $b = 5,9 \text{ \AA}$  ( $010$ ) et  $c = 9,6 \text{ \AA}$  ( $001$ ) ce qui donne un volume  $V = 245 \text{ \AA}^3$  de la maille élémentaire. L'angle  $\delta$  formé par les deux liaisons de l'azote avec les cycles adjacents est de  $120^\circ$ . A partir de la largeur des pics des spectres de diffraction des RX, la formule de Scherrer ( $L_c = [0,9\lambda]/[\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta]$ ) permet de déduire une longueur de cohérence  $L_c$  (taille des zones cristallisées) comprise entre  $30 \text{ \AA}$  ( $020$ ) et  $70 \text{ \AA}$  ( $110$ ). La forme EB I est obtenue en effectuant un « dédopage » dans une solution basique aqueuse ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) de la forme ES I. La forme EB I est amorphe, ou du moins l'ordre s'il existe, est insuffisant pour provoquer l'apparition de pics de diffraction bien identifiés. En dopant de nouveau la forme EB I dans une solution aqueuse acide HCl 1M, on retrouve bien la forme ES I.

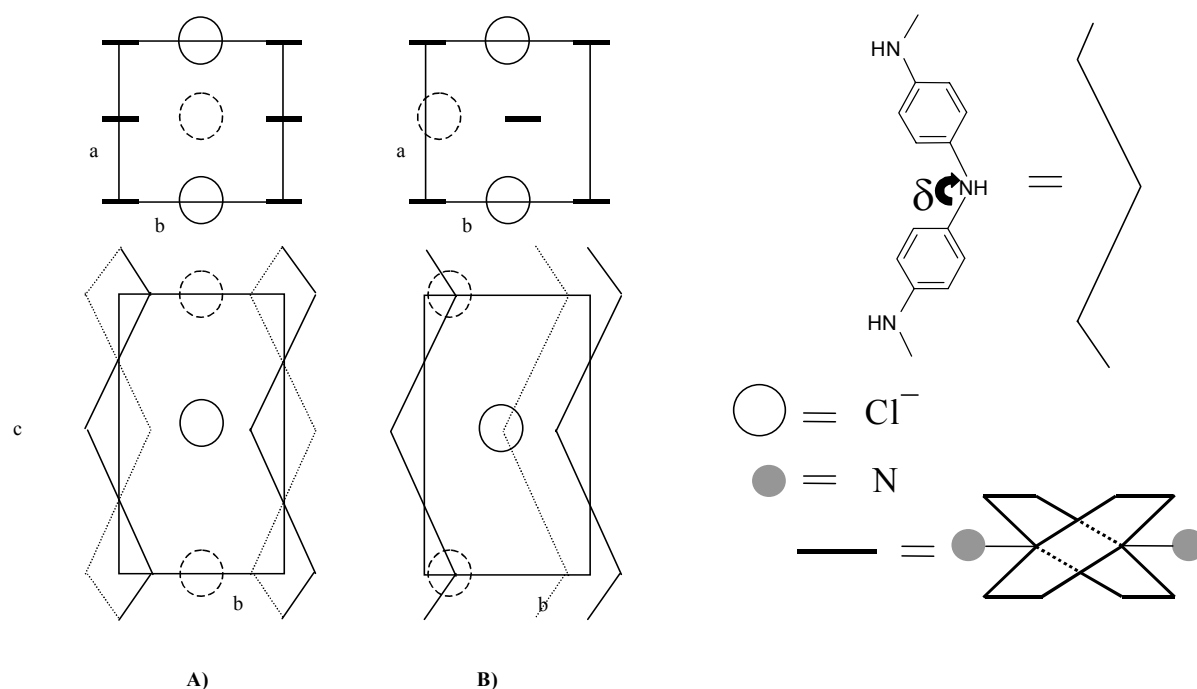
#### ii) La polyaniline de classe II : les formes EB II et ES II

Après dissolution de la forme EB I dans un solvant organique comme la NMP (N-méthyl 2 pyrrolidone) ou DMSO (Diméthyl sulfoxyde) et extraction sélective par THF et/ou

de la NMP, ce qui écarte les chaînes de grande masse moléculaire, des films peuvent être obtenus par coulée et évaporation du solvant. La forme EB II obtenue, présente un taux de cristallinité de l'ordre de 50 %, avec des zones ordonnées d'environ 50 Å. La structure est orthorhombique. Lors du dopage d'un film de polyaniline EB II, par trempage dans une solution acide, plusieurs cas de figure se présentent.

- Si le taux de protonation est inférieur à 25 %, la structure cristallographique n'est pas modifiée.
- Pour des taux compris entre 25 et 40 % on a coexistence de deux phases, l'une de structure ES I (*cf.* Figure I-13) et l'autre présentant une nouvelle structure appelée ES II (*cf.* Figure I-14).
- Au dessus de 40 % de dopage, seule la phase ES II est présente. Les autres paramètres sont répertoriés dans le Tableau I-3.

Du fait de la présence de peu de pics de diffraction de Bragg dans le spectre de ES-II, deux structures orthorhombiques sont proposées (*cf.* Figure I-14) : A) structure Pc2a, B) structure P2<sub>1</sub>22<sub>1</sub>.



Désignation	Structure	Paramètres de maille (Å)	Angles de chaîne (°)	Taux cristallin	Longueur de cohérence (Å)
-------------	-----------	--------------------------	----------------------	-----------------	---------------------------



EB II	Orthorhombique (Pcbn)	$a = 7,65$ ; $b = 5,75$ $c = 10,20$ ; $V = 445 \text{ \AA}^3$	$\alpha^* = 15$ $\delta = 120$	~50 %	~50
ES II	Orthorhombique Pc2a ou p2 <sub>1</sub> 22 <sub>1</sub>	$a = 7,0$ ; $b = 8,6$ $c = 10,4$ ; $V = 620 \text{ \AA}^3$	$\alpha^* = 0 \text{ à } 10$ $\delta = 140$	~50 %	~50

\*  $\alpha$  : angle de torsion d'un cycle à un autre autour du plan formé par l'atome d'azote

Tableau I-3 : paramètres structurales de EB II et ES II.

Le dédopage de la forme ES II ne conduit pas à EB II mais à une nouvelle forme EB II', qui structurellement est plus amorphe. La transformation de ES II à EB II' est réversible.

### I.3.b – Structure des poly(3-alkylthiophènes)

Dans une première partie, seront exposés les résultats des études de diffraction de rayons X (DRX) réalisées sur une famille de polymères dérivés du polythiophène. Les poly(3-alkylthiophènes) (P3ATs) sont obtenus par greffage de chaînes alkyles ( $C_nH_{2n+1}$ ) sur le squelette du polythiophène. Le polythiophène non substitué est insoluble, alors que ses dérivés substitués de type P3AT sont solubles à partir du Buthyle et présentent les mêmes propriétés électroniques. La position des chaînes alkyles greffées peut être non contrôlée (au hasard), on parlera alors des P3ATs régio-aléatoire (« régio-random »). Au contraire si on contrôle cette position, on parlera de P3AT régio-régulier (RR-P3AT). Ces derniers possèdent une structure régulière qui favorise l'auto-organisation du polymère par inter-digitation des groupements alkyles, et par mécanisme de «  $\pi$ -stacking » (association par recouvrement des orbitales  $\pi$  des cycles thiophène) (*cf.* Figure I-15). Les études de diffraction des RX<sup>40-43</sup> sur le poly(3-héxylthiophène) régio-régulier (RR-P3HT) (dont les chaînes alkyles sont  $C_6H_{13}$ ), montrent l'existence de zones cristallines de structure lamellaire dont la taille est comprise entre 80 et 130 Å incorporées dans une matrice amorphe du polymère. D'autres paramètres plus locaux peuvent en être extraits comme la distance de chaîne à chaîne dans le plan ( $d_{cc}$ )  $a \sim 16$  Å, ou dans l'axe d'empilement,  $b = 3,8$  Å, et la distance de répétition le long de la chaîne  $c \sim 3,9$  Å. La valeur de  $d_{cc}$  souligne l'inter-digitation des chaînes alkyles. En changeant la longueur des chaînes alkyles greffées, seule la distance inter-chaîne,  $d_{cc}$ , change. Les valeurs obtenues sur le poly(3-dodécylthiophène) régio-régulier (RR-P3DDT)<sup>40, 44</sup> ( $C_{12}H_{25}$ ) sont  $a \sim 26$  Å,  $b \sim 3,8$  Å et  $c \sim 3,9$  Å, de même que pour le RR-P3HT l'inter-digitation s'effectue sur plusieurs liaisons carbone-carbone. Ces études de diffraction des RX donnent accès à la structure moyenne du matériau obtenue sur les échantillons massifs.

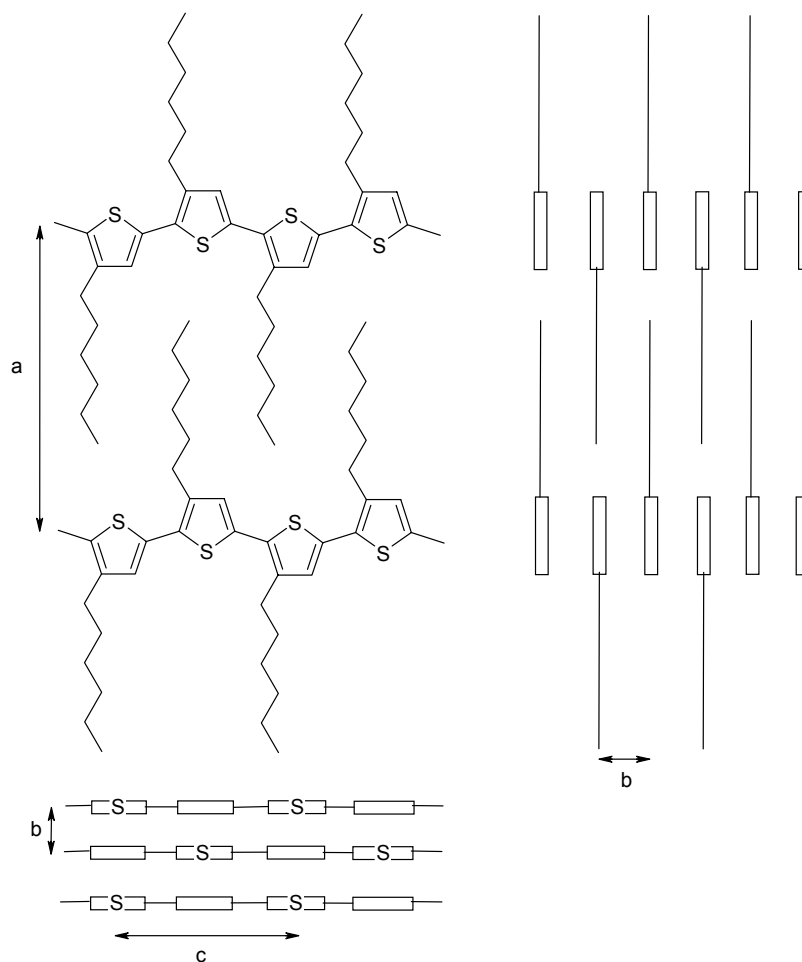


Figure I-15 : structure cristallographique du poly(3-héxylthiophène) régio-régulier.

Les études utilisant des techniques de microscopie à sonde locale réalisées sur ces systèmes ont permis d'avoir accès à des paramètres locaux non moyennés. *Mena-Osteritz et al.*<sup>45, 46</sup> ont étudié par microscopie à effet tunnel (STM) en milieu liquide (1,2,4-trichlorobenzène), la structure nanométrique du RR-P3HT et RR-P3DDT. Il faut toutefois préciser qu'il s'agit dans ce cas de films ultra minces, déposés sur substrat de graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) en l'occurrence. Les paramètres de structure sont dans ce cas dépendants des interactions polymère/substrat (effet d'épitaxie), polymère/polymère et polymère/solvant. Les comparaisons avec le cas des polymères massifs doivent être prudentes. La Figure I-16 montre des repliements de chaînes du RR-P3HT et RR-P3DDT, la mesure de la distance inter-chaîne  $d_{cc}$  est de 14 Å pour RR-P3HT et de 21 Å pour le RR-P3DDT (on discutera plus en détail ces différences dans le chapitre V). L'inter-digitation est dite complète, elle concerne 4 carbones de la chaîne alkyle dans le cas du RR-P3HT.

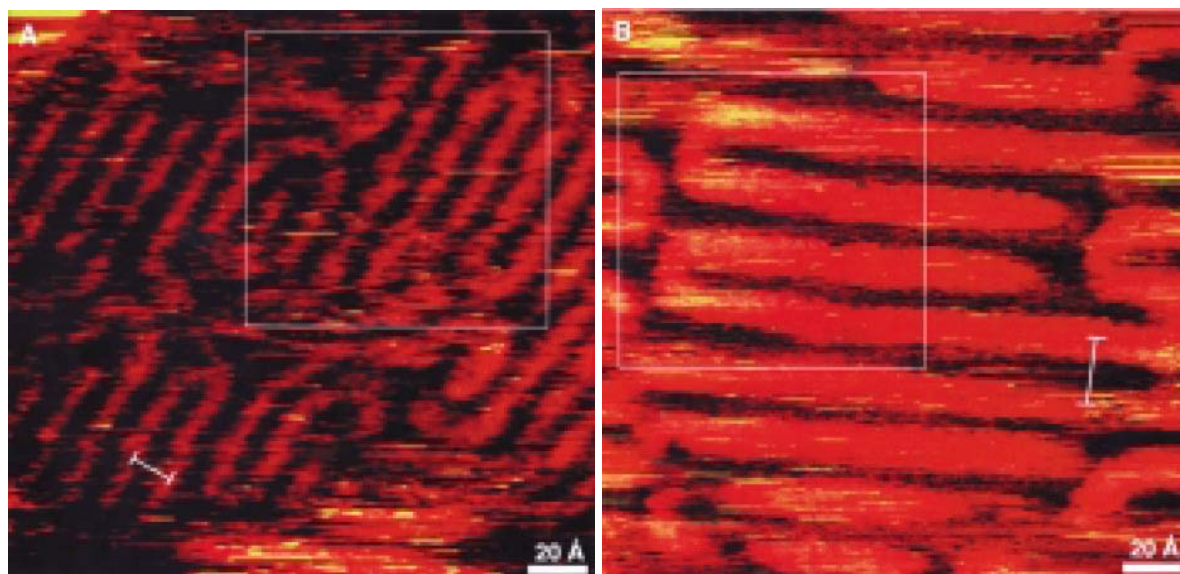


Figure I-16 : images STM en milieu liquide<sup>45</sup> : A) **RR-P3HT**, 200 Å x 200 Å ; B) **RR-P3DDT**, 200 Å x 200 Å.

### I.3.c – Le désordre

Les polymères  $\pi$ -conjugués sont des matériaux à structure plutôt désordonnée. Ce désordre a des effets sur les propriétés électroniques (influence sur la longueur de délocalisation des porteurs de charge).

On distingue deux sortes de désordre, l'*homogène* présent à l'échelle moléculaire et l'*hétérogène* présent à plusieurs échelles.

#### i) Le désordre homogène

Il peut être attribué à plusieurs causes comme les défauts de polymérisations, de conjugaisons, conformations et bouts de chaînes. Ces défauts rendent difficile la transmission de conjugaison d'un cycle à l'autre et affectent les états électroniques en les localisant. Pour appliquer ce modèle, il faut que la longueur de cohérence de nos hétérogénéités  $L_c$  soit inférieure à la longueur de localisation électronique,  $\zeta$ <sup>47</sup>. Ici, toutes les hétérogénéités structurales sont « transparentes » du point de vue électronique.

#### ii) Le désordre hétérogène

Ce modèle est décrit avec des notions de grains conducteurs (ou réseau métallique). La structure serait composée de zones ordonnées (fortement dopées : conductrices) incluses dans des zones amorphes (faiblement dopées : isolantes). Une des questions qu'on peut se poser est « comment les domaines conducteurs sont-ils reliés » ?

En prenant le modèle des grains conducteurs (très utilisé dans les systèmes à ségrégation de phases), la présence des zones fortement dopées est isolée dans celles des zones amorphes. Ici, la conductivité serait gouvernée par le passage (effet tunnel) des porteurs à travers les barrières isolantes. Cette vision est difficilement applicable aux polymères conducteurs, car elle suppose que les chaînes s'arrêtent juste aux frontières des grains.

Une autre approche est possible, on considère le système composé de réseaux métalliques interconnectés entre eux par des chaînes de polymères. Ceux-ci rendent les différentes régions non « électriquement étanches ». De même que précédemment, la conductivité est régie par les zones peu ordonnées.

## I.4 – Applications

Depuis le siècle dernier, l'essor des nouvelles technologies de communication et d'informatique requiert des caractéristiques que l'on peut retrouver dans les systèmes organiques, en complément aux technologies déjà existantes comme celles à base de silicium. Ainsi les besoins de miniaturisations, de faibles consommations et autres laissent de vastes domaines d'applications. De plus ces matériaux laissent envisager de hautes performances<sup>48</sup> permettant un développement de nouveaux procédés.

Dans la partie suivante, on décrira, plus en détail, quelques applications existantes ou potentielles. Cette liste est bien évidemment non exhaustive.

### I.4.a – Applications des polymères semi-conducteurs

#### i) Diodes électroluminescentes organiques (OLED)

Le principe des OLEDs (Organic Light Emitting Device) est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Une cellule OLED typique consiste en un empilement de couches minces organiques prises en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Comme le montre la Figure I-17, les couches organiques comprennent la couche d'injection des trous, une couche émettrice et une couche d'injection des électrons. Quand un courant traverse la cellule, les charges positives et négatives se recombinent dans la couche émettrice pour produire de la lumière : c'est l'électroluminescence. La structure des couches organiques, le choix de l'anode et de la cathode sont conçus pour maximiser le processus de recombinaison dans la couche émettrice, et par conséquent l'émission de lumière du dispositif.

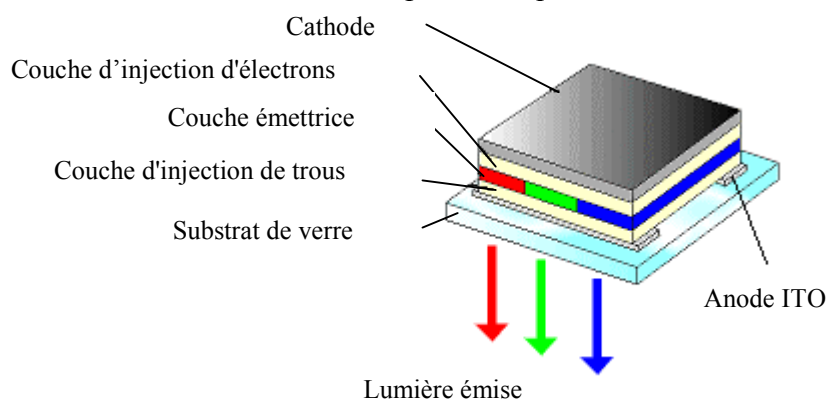


Figure I-17 : schéma d'une OLED.

Pour réaliser la couche émettrice de ces systèmes deux types de matériaux sont utilisés :

- les petites molécules (ou oligomères), qui présentent l'avantage d'un contrôle plus fin du gap optique et ainsi de la longueur d'onde d'émission. Les mobilités<sup>48</sup>

atteintes dans les polycristaux de ces molécules sont généralement supérieures à celles obtenues dans les polymères, permettant des tensions de fonctionnement plus faibles. Leur mise en œuvre nécessite des techniques assez lourdes d'évaporation sous vide.

- les polymères, qui présentent l'avantage d'être plus facilement processables par procédés humides sur de grandes surfaces et une meilleure stabilité thermique.

Actuellement les deux solutions sont utilisées en production.

Les intérêts de ces dispositifs résident dans un faible coût de production et une faible consommation électrique : de 100 Volts dans les premiers dispositifs expérimentaux, la tension de fonctionnement<sup>49</sup> est passée dorénavant à l'ordre du volt.

## ii) Transistors à effet de champ organique (OFET)

Le développement de ce type de transistors et plus généralement de l'électronique plastique présente potentiellement un grand intérêt dans un certain nombre d'applications : circuits de commande pour l'affichage (écrans plats et flexibles), étiquettes intelligentes, papier électronique, etc.

Deux filières électroniques organiques existent selon la nature du semi-conducteur : les petites molécules ou les polymères. En prenant le cas du thiophène, un OFET peut être réalisé soit à partir d'oligomères<sup>50</sup>, soit par dépôt de polymères<sup>51</sup>. Plusieurs conceptions du dispositif<sup>52</sup> sont actuellement étudiées.

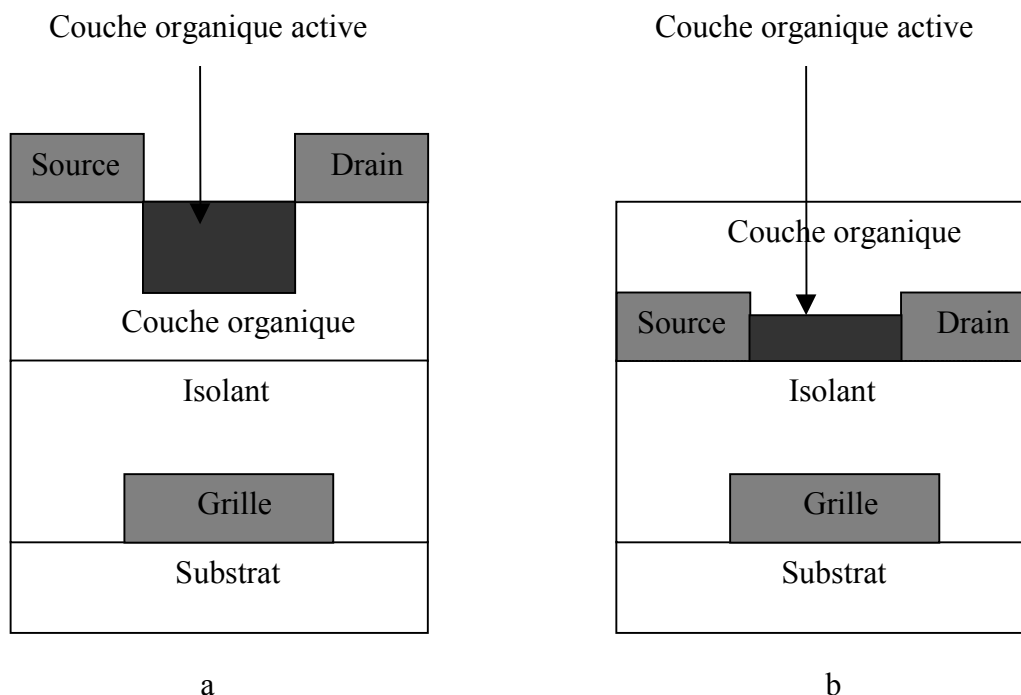


Figure I-18 : schéma de principe d'un OFET, a) *Top-contact device* ; b) *Bottom-contact device*.

- *Top-contact device* (cf. Figure I-18 a), la source et le drain sont déposés sur la couche semi-conductrice organique.
- *Bottom-contact device* (cf. Figure I-18 b), la couche semi-conductrice est déposée sur les électrodes (source et drain) en fin de process.

Il ne s'agit pas de concurrencer la technologie silicium pour faire des microprocesseurs puissants, mais de développer une électronique simple qui puisse être produite en grande quantité, et donc avoir un coût très faible. La flexibilité des polymères constitue un atout supplémentaire.

Le transistor est utilisé comme une simple porte logique (interrupteur), il permet de laisser passer un courant entre la source et le drain ( $I_{DS}$ ) commandé par la tension de grille ( $V_{GS}$ ). A l'état « OFF » ( $V_{GS} = 0$  V),  $I_{DS}$  est très faible ( $I_{OFF}$ ) du fait du faible nombre de porteurs de charge dans la couche semi-conductrice organique : le transistor est dit bloqué. Par contre, sous l'influence d'un champ électrique ( $V_{GS} \neq 0$  V), des porteurs sont injectés dans le semi-conducteur, un canal conducteur (couche organique active) se forme et permet ainsi le transport du courant ( $I_{ON}$ ) : état « ON ». On a bien réalisé un interrupteur commandé par  $V_{GS}$ . Les paramètres déterminants sont la mobilité des porteurs, le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  et la vitesse de commutation.

Les caractéristiques  $I_{DS}$  sont mises en évidence dans la Figure I-19<sup>53</sup>, pour un transistor de P3HT.

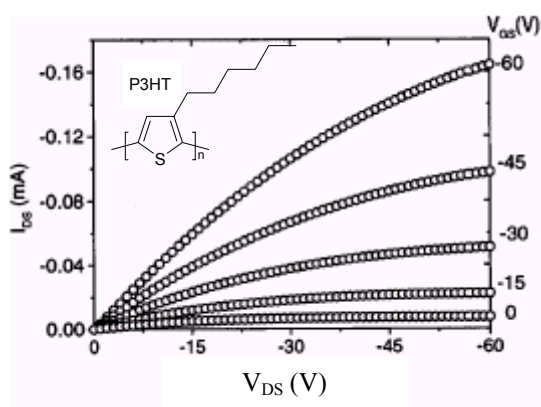


Figure I-19 : courant drain-source  $I_{DS}$  en fonction de la tension drain-source  $V_{DS}$  pour différentes valeurs de tension de grille  $V_{GS}$  dans le cas du P3HT.

Pour des raisons de coût de fabrication, la configuration *Bottom-contact device* est la plus répandue même si elle possède des caractéristiques techniques moins attractives, comme par exemple des mobilités moins élevées.

### iii) Les cellules photovoltaïques

Pour cette application, il s'agit d'utiliser le principe inverse de la diode électroluminescente. En effet, le but est de convertir l'énergie solaire (photons) en énergie électrique.

Sur la Figure I-20 est présenté le principe de fonctionnement général d'une cellule photovoltaïque. Lors de son exposition au rayonnement solaire, l'absorption des photons dans le semi-conducteur génère des porteurs de charge. Dans le cas des semi-conducteurs organiques, il y a d'abord création d'excitons suivie de leurs dissociations en deux porteurs de signe opposé qui vont permettre le transport du courant électrique. Les électrons (ou trous) créés à la jonction sont transportés dans la couche de type n (ou p) et collectés par des électrodes pour alimenter le circuit externe, ce qui permet l'existence d'un courant.

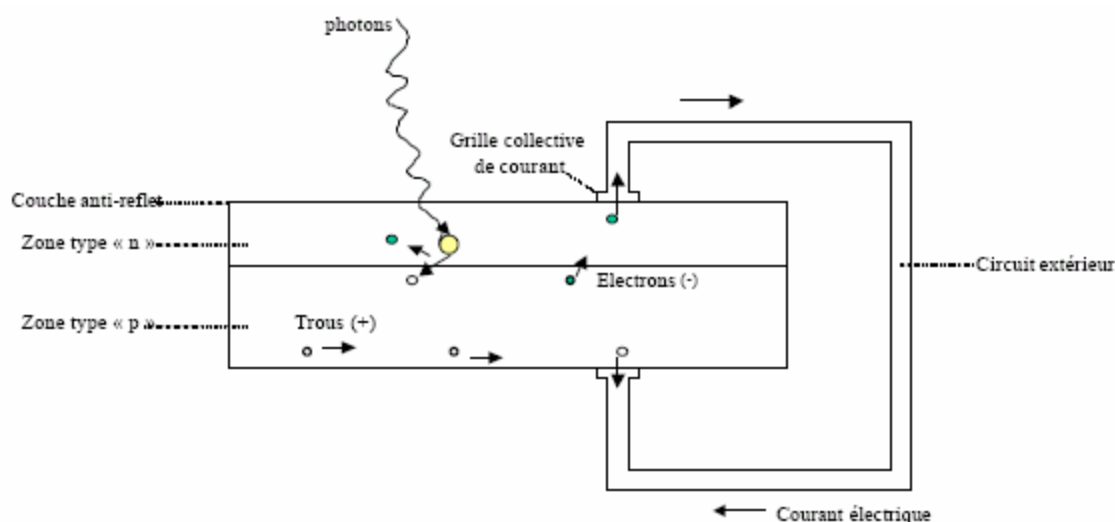


Figure I-20 : schéma de principe d'une cellule photovoltaïque.

L'intérêt de cette forme d'énergie réside dans le fait qu'elle est non polluante, gratuite et renouvelable. Elle possède un inconvénient de taille, celui de ne pas être en phase avec le besoin, d'où la nécessité de la stocker.

## I.4.b – Applications des polymères conducteurs

### i) Les batteries

Bridgestone/Seiko ont utilisé, pour une des premières applications industrielles des polymères conducteurs, la polyaniline dopée comme constituant de batteries<sup>54</sup>. La polyaniline partiellement dopée était utilisée pour la réalisation de l'anode, la cathode est généralement réalisée en lithium ou un alliage lithium/aluminium. Au cours de l'utilisation (décharge), l'anode en polymère se dédope et relâche des anions dans l'électrolyte. A l'inverse des atomes de lithium sont oxydés sous forme de cations à la cathode, libérés dans l'électrolyte. Dans le

même temps, ces processus entraînent le passage dans la charge (circuit externe) d'électrons de la cathode vers l'anode, créant ainsi un courant électrique.

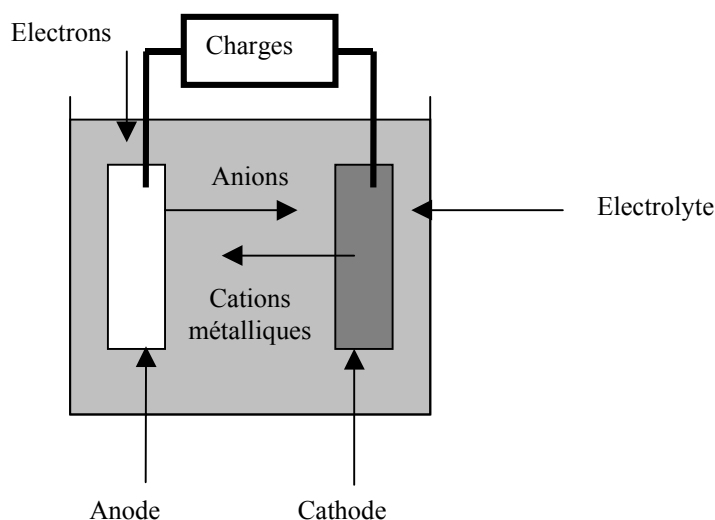


Figure I-21 : schéma de principe d'une batterie au cours de la décharge.

Cette commercialisation fut stoppée en raison de la capacité de stockage trop faible par rapport aux systèmes inorganiques.

## ii) Le blindage électromagnétique

Les caractéristiques de certains polymères conducteurs, alliant une bonne conductivité (supérieure à 500 S/cm) et une constante diélectrique « faible » (inférieure à celle des métaux) permettent de les utiliser pour absorber les radiations électromagnétiques<sup>55</sup>. Une étude de *Joo et al.*<sup>56</sup>, a mis en évidence l'efficacité de la PANI dopée dans une utilisation comme blindage électromagnétique.

## iii) Les condensateurs

Une autre application où les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés concerne les condensateurs métal-oxyde<sup>57, 58</sup> (Tantale, aluminium). L'oxyde du métal constitue le diélectrique, le métal est une électrode et l'autre électrode étant traditionnellement réalisée en dioxyde de Manganèse ( $\text{MnO}_2$ ). Dorénavant, le polymère conducteur remplace le dioxyde de manganèse car il possède une meilleure conductivité, assure de meilleurs contacts avec le diélectrique, ce qui permet d'obtenir une capacité quasi constante dans des gammes de fréquences plus élevées. De plus, la mise en œuvre par dépôt est facilement réalisable.



## Bibliographies

- [1] C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, et al., *Journal of Chemical Physics* **69**, 5098 (1978).
- [2] H. Naarmann and N. Theophilou, *Synthetic Metals* **22**, 1 (1987).
- [3] H. Naarmann, *Synthetic Metals* **17**, 223 (1987).
- [4] T. Schimmel, G. Denninger, W. Riess, et al., *Synthetic Metals* **28**, D11 (1989).
- [5] T. Schimmel, W. Riess, J. Gmeiner, et al., *Solid State Communications* **65**, 1311 (1988).
- [6] J. Tsukamoto, A. Takahashi and K. Kawasaki, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 Regular Papers & Short Notes* **29**, 125 (1990).
- [7] J. Tsukamoto, *Advances in Physics* **41**, 509 (1992).
- [8] H. Shirakawa, Yu-Xi-Zhang, T. Okuda, et al., *Synthetic Metals* **65**, 93 (1994).
- [9] K. Y. Jen, G. G. Miller and R. L. Elsenbaumer, *Journal of the Chemical Society D Chemical Communications* **17**, 1346 (1986).
- [10] A. J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*, Techniques de l'ingénieur.
- [11] N. Colaneri, M. Kobayashi, A. J. Heeger, et al., *Synthetic Metals* **14**, 45 (1986).
- [12] J. Roncali, *Chemical Reviews* **97**, 173 (1997).
- [13] A. Ajayaghosh, *Chemical Society Reviews* **32**, 181 (2003).
- [14] J. H. Borrough and R. H. Friend, in *Conjugated Polymers : The Novel Science and Technology of highly Conducting and Non Linear Optically Active Materials*, edited by R. Silbey (Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1991), p. 555.
- [15] A. J. Heeger, in *Handbook of Conducting Polymers*, edited by M. Dekker, New York, 1986), Vol. 2, p. 279.
- [16] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, et al., *Synthetic Metals* **51**, 383 (1992).
- [17] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, et al., *Advanced Materials* **4**, 36 (1992).
- [18] J. L. Bredas, in *Conjugated Polymers and Related Materials : the Interconnection of Chemical and Electronic Structure*, edited by B. Ranby (Oxford University Press, Oxford, 1993), p. 187.
- [19] P. Reiss and A. Pron, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, edited by H. S. Nalwa (American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, Californy, 2004), Vol. 6, p. 587.
- [20] J. Obrzut and F. E. Karasz, *Journal of Chemical Physics* **87**, 2349 (1987).
- [21] K. Yoshino, T. Takiguchi, S. Hayashi, et al., *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 Regular Papers & Short Notes* **25**, 881 (1986).
- [22] J. L. Bredas, in *Handbook of Conducting Polymers*, edited by M. Dekker, New York, 1986), Vol. 2, p. 859.
- [23] T. C. Chung, J. H. Kaufman, A. J. Heeger, et al., *Physical Review B Condensed Matter* **30**, 702 (1984).
- [24] M. Sato, S. Tanaka and K. Kaeriyama, *Synthetic Metals* **14**, 279 (1986).
- [25] F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, et al., *Physical Review Letters* **55**, 118 (1985).
- [26] J. L. Bredas, J. C. Scott, K. Yakushi, et al., *Physical Review B Condensed Matter* **30**, 1023 (1984).
- [27] Shi-Jie-Xie, Liang-Mo-Mei and D. L. Lin, *Physical Review B Condensed Matter* **50**, 13364 (1994).

- [28] S. Kivelson, *Physical Review B Condensed Matter* **25**, 3798 (1982).
- [29] C. C. Han and R. L. Elsenbaumer, *Synthetic Metals* **30**, 123 (1989).
- [30] A. G. MacDiarmid, *Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronic*, 303 (1991).
- [31] M. Dioromedof, F. Hautier-Cristofini, R. De Surville, et al., *Journal de chimie Physique* **68**, 1005 (1971).
- [32] F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, et al., edited by S. Roth (Springer-Verlag, Heidelberg, 1987), Vol. 76, p. 244.
- [33] A. G. Macdiarmid, Jin-Chih-Chiang, M. Halpern, et al., *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **121**, 173 (1985).
- [34] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, et al., *Synthetic Metals* **46**, 227 (1992).
- [35] J. P. Pouget, M. E. Jozefowicz, A. J. Epstein, et al., *Macromolecules* **24**, 779 (1991).
- [36] M. E. Jozefowicz, R. Laversanne, H. H. S. Javadi, et al., *Physical Review B Condensed Matter* **39**, 12958 (1989).
- [37] M. Laridjani, J. P. Pouget, E. M. Scherr, et al., *Macromolecules* **25**, 4106 (1992).
- [38] M. J. Winokur and B. R. Mattes, *Macromolecules* **31**, 8183 (1998).
- [39] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, et al., in *Conducting Polymers : Special Applications*, edited by L. Alcacer, Portugal, 1984), p. 105.
- [40] K. Tashiro, M. Kobayashi, T. Kawai, et al., *Polymer* **38**, 2867 (1997).
- [41] R. D. McCullough, *Advanced Materials* **10**, 93 (1998).
- [42] K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, W. Mammo, et al., *Macromolecules* **33**, 5481 (2000).
- [43] H. Sirringhaus, N. Tessler and R. H. Friend, *Synthetic Metals* **102**, 857 (1999).
- [44] T. J. Prosa, J. Moulton, A. J. Heeger, et al., *Macromolecules* **32**, 4000 (1999).
- [45] E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, et al., *Angewandte Chemie-International Edition* **39**, 2680 (2000).
- [46] E. Mena-Osteritz, *Advanced Materials* **14**, 609 (2002).
- [47] R. Menon, in *Handbook of Organic Molecules and Polymers*, edited by H. S. Nalwa, 1997), Vol. 4, p. 47.
- [48] V. Podzorov, S. E. Sysoev, E. Loginova, et al., *Applied Physics Letters* **83**, 3504 (2003).
- [49] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Applied Physics Letters* **51**, 913 (1987).
- [50] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, et al., *Advanced Materials* **15**, 917 (2003).
- [51] A. Babel and S. A. Jenekhe, *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 1749 (2003).
- [52] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Masearo, *IBM Journal of Research and Development* **45**, 11 (2001).
- [53] G. M. Wang, J. Swensen, D. Moses, et al., *Journal of Applied Physics* **93 (10) Part 1**, 6137 (2003).
- [54] T. Nakajima and T. Kawagoe, *Synthetic Metals* **28**, C629 (1989).
- [55] T. Taka, *Synthetic Metals* **41-43**, 1177 (1991).
- [56] J. Joo and A. J. Epstein, *Applied Physics Letters* **65**, 2278 (1994).
- [57] F. Larmat, J. R. Reynolds and Qiu-Yongjian, *Synthetic Metals* **79**, 229 (1996).
- [58] Y. Kudoh, K. Akami and Y. Matsuya, *Synthetic Metals* **102**, 973 (1999).



# *Chapitre II :*

## *Considérations théoriques*

<b>CHAPITRE II – CONSIDERATIONS THEORIQUES.....</b>	<b>39</b>
II.1 – LES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE MACROSCOPIQUE.....	39
II.1.a – Le taux de transition .....	40
II.1.b – Cadre du désordre homogène .....	41
i) Le modèle de Mott.....	41
ii) Le modèle quasi-unidimensionnel .....	44
II.1.c – Cadre du désordre hétérogène.....	45
i) Le modèle de grains conducteurs : CELT.....	45
II.2 – LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE PULSEE (RMN) .....	48
II.2.a – Introduction à la théorie de la RMN.....	48
i) Effet d'un champ magnétique statique .....	48
ii) Effet d'un champ magnétique radiofréquence .....	51
II.2.b – La densité spectrale du mouvement : $f(\omega)$ .....	54
II.3 – LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE CONTINUE (RPE).....	57
II.3.a – Introduction à la théorie de la RPE.....	57
II.3.b – Origine de la largeur de raie et de sa forme.....	59
II.3.c – Les mécanismes contribuant à la largeur de raie RPE.....	59
i) Contribution à un élargissement homogène de la raie RPE .....	59
ii) Contribution à un élargissement inhomogène de la raie RPE .....	59
II.4 – LA MICROSCOPIE A EFFET TUNNEL.....	60
II.4.a – L'effet tunnel.....	61
II.4.b – Modélisation de l'effet tunnel pointe-surface .....	62
i) Approche à modèle unidimensionnel .....	62
ii) Le modèle de Tersoff et Hamann .....	63
iii) Autres modèles.....	65
II.4.c – La résolution spatiale du STM.....	66
i) La résolution verticale .....	66
ii) La résolution latérale .....	67
II.4.d – La spectroscopie locale par effet tunnel .....	67
i) La spectroscopie à balayage .....	68
ii) La spectroscopie à modulation .....	68
BIBLIOGRAPHIES .....	69

## Chapitre II – Considérations théoriques

### II.1 – Les propriétés de transport électronique macroscopique

Une première analyse, à l'échelle macroscopique, peut montrer les différences de comportement des propriétés de transport pour les trois classes de solides cristallins.

- **Les métaux** : le nombre de porteurs de charge  $y$  est constant et lorsque la température croît la probabilité de collisions entre porteurs et phonons augmente, cela fait chuter la mobilité donc la conductivité.
- **Les semi-conducteurs** : les seuls porteurs de charge libres existants proviennent de l'excitation thermique d'électrons avec une énergie supérieure à celle du gap (*cf.* chapitre I). Leur nombre décroît exponentiellement vers les basses températures, ce qui entraîne une baisse exponentielle de la conductivité.
- **Les isolants** : dans ce cas, le nombre de porteurs de charge est infiniment faible et la conductivité également.

D'un point de vue phénoménologique, le comportement du transport électronique dans les polymères conducteurs se situe généralement entre celui des métaux et celui des semi-conducteurs : la conductivité décroît vers les basses températures mais de façon plus lente qu'une exponentielle. C'est le cas de la plupart des PC comme par exemple la polyaniline dopée HCl. Mais précisons que dans les PC, le nombre de porteurs reste, en première approximation, sensiblement indépendant de la température.

Cependant, grâce aux progrès réalisés lors de la synthèse et lors de leur mise en œuvre, certains PC présentent un comportement de type métallique. Ainsi, la conductivité présente un maximum (généralement au dessus de 200 K) puis décroît vers les hautes températures<sup>1</sup>. Vers les basses températures, on retrouve, la plupart du temps, les décroissances usuelles.

Toutefois, dans certains cas, la décroissance s'affaiblit et la conductivité tend vers une valeur finie à température nulle, ce qui est la signature d'un véritable état métallique.

Afin de mieux comprendre ces différents comportements macroscopiques du transport électronique, les études ont généralement fait appel à des modèles développés dans les systèmes désordonnés inorganiques. La loi de la conductivité macroscopique décrivant ces matériaux peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\sigma(T) \propto \sigma_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right]$$

Équation II-1

L'exposant  $\gamma$  est le plus souvent compris entre  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{1}{2}$ .

La description de ces modèles requiert quelques définitions, notamment sur le taux de transition entre états localisés qui est à la base des études. En effet, à l'état fondamental, les états peuvent être considérés comme localisés et le transport électronique se fait par saut (« hopping »). Ils dépendent à la fois du processus élastique d'effet tunnel et des interactions inélastiques entre phonons et porteurs de charge.

### II.1.a – Le taux de transition

Les travaux de *Miller et Abrahams*<sup>2</sup> sur le taux de transition entre deux états électroniques localisés  $i$  et  $j$  représentent le point de départ de la plupart des modèles. L'expression du taux de transition est la suivante :

$$\Gamma_{ij} = \Gamma t_{ij}^2 \cdot \exp\left[-\frac{\Delta_{ij}}{k_B T}\right]$$

Équation II-2

Où  $\Gamma$  est une constante indépendante de la température,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $t_{ij}$  l'énergie (ou intégrale) de transfert électronique et  $\Delta_{ij}$  l'énergie d'activation du processus de saut.

Les termes  $t_{ij}$  et  $\Delta_{ij}$  dépendent du modèle choisi pour décrire ce phénomène de conduction.  $\Delta_{ij}$  est relié à la nature du désordre (homogène ou hétérogène) utilisée pour l'analyse. Le terme  $t_{ij}$  correspond à la *transparence* de la barrière de potentiel. Il peut être évoqué sous la forme suivante :

$$\tau = t_{ij}^2 = \exp\left[-\frac{2r}{\zeta}\right]$$

Équation II-3

Où  $r$  est la distance entre états localisés et  $\zeta$  est la longueur typique de localisation des porteurs de charge. En fonction de la valeur de l'énergie de transfert électronique, on peut distinguer deux processus de sauts :

- *le saut adiabatique* : l'intégrale de transfert est supérieure à l'énergie typique d'un phonon (de l'ordre 0,1 eV) ; dans ce cas, le porteur suivra toujours les variations favorables de niveaux d'énergies et le taux de transition est indépendant de l'intégrale de transfert.
- *le saut non adiabatique* : l'intégrale de transfert est inférieure à l'énergie d'un phonon. La réponse au changement de configuration des niveaux d'énergie ne peut se faire qu'occasionnellement par un saut du porteur d'un site à un autre. Dans ce cas, le taux de transfert est proportionnel au carré de l'intégrale de transfert<sup>3</sup>.

Si nous transposons cette distinction dans le cas des polymères conducteurs, il apparaît que le saut d'un (bi)polaron le long de la chaîne ( $t_{ij}$  est de l'ordre de  $1 \text{ eV}^4$ ) est adiabatique, alors qu'un saut entre chaînes ( $t_{ij}$  est de l'ordre de  $0,05 \text{ eV}^4$ ) est à priori non adiabatique.

L'autre facteur déterminant dans l'expression du taux de transition est le couplage possible entre les porteurs de charge et les phonons. En effet, si l'extension spatiale de la fonction d'onde du porteur de charge est comparable ou inférieure à la longueur d'onde du phonon, alors le couplage avec les vibrations du réseau est fort et l'expression du taux de transition doit prendre en compte des processus de sauts multiphonons<sup>3,5</sup>. Par contre, ce couplage est faible si la délocalisation du porteur de charge est importante. Dans ce cas, le processus de saut fera intervenir l'absorption ou l'émission d'un seul phonon. A basse température (inférieure à l'énergie d'un phonon), la transition sera activée thermiquement. Par contre à haute température, le taux de transition sera proportionnel à l'absorption ou l'émission du phonon. Il a été montré par *Zuppiroli et al.*<sup>6,7</sup>, qu'à l'intérieur des amas polaroniques, (cf. chapitre II.1.c – i) le couplage porteur-phonon est faible. Ceci permet l'utilisation de l'expression de  $\Gamma_{ij}$  qui suppose que le processus inélastique de saut s'effectuant à basse température, est non adiabatique et qu'il met en jeu un faible couplage entre porteurs de charge et phonons.

Dans la suite de ce paragraphe, on présente quelques modèles de conduction macroscopique s'appuyant sur une image homogène ou hétérogène du désordre. Nous discuterons dans le chapitre IV de l'utilisation de ces modèles sur un plan expérimental.

## II.1.b – Cadre du désordre homogène

Chronologiquement, ce fut le premier cadre d'analyse de la conductivité en fonction de la température dans les polymères conducteurs. Les modèles, basés sur le désordre homogène, ont initialement été introduits pour décrire la conduction due aux impuretés présentes dans les semi-conducteurs à basse température. Dans ce cas, les états localisés sont répartis de façon isotrope et le système est homogène à toutes les échelles de longueurs (supérieures à plusieurs fois la distance inter-atomique). L'échelle de longueur pertinente dans ce cas est la longueur de localisation  $\zeta$  des porteurs de charge.

### i) Le modèle de Mott

Aussi appelé « Variable Range Hopping » (VRH ou sauts à portée variable), le modèle de *Mott* décrit une situation où les états proches du niveau de Fermi,  $E_F$  sont localisés. Ces états sont caractérisés par une décroissance exponentielle de leur fonction d'onde (localisation du type Anderson). *Mott*<sup>8-10</sup> suppose une densité d'état au niveau de Fermi constante et égale à  $g_0$ . L'énergie d'activation entre deux états  $i$  et  $j$ , distants de  $r_{ij}$ , peut être mise sous la forme suivante :

$$\Delta_{ij} \propto \left[ r_{ij}^D \cdot g_0 \right]^{-1}$$

Équation II-4



Où  $D$  est la dimension de l'espace dans lequel s'opère le transport électronique. Il en découle l'expression suivante du taux de transition entre les deux sites :

$$\Gamma_{ij} \propto \exp \left[ - \frac{2r_{ij}}{\zeta} - \frac{1}{k_B T r_{ij}^D} \right]$$

Équation II-5

De l'Équation II-5, on obtient l'expression de la distance optimum,  $r_{opt}$ , de saut entre états localisés, ce qui permet de maximiser le taux de transition :

$$r_{opt}(T) \propto T^{-\frac{1}{1+D}}$$

Équation II-6

Et la dépendance thermique de la conductivité peut alors s'écrire :

$$\ln(\sigma/\sigma_0) \propto T^{-\gamma} \text{ avec } \gamma = \frac{1}{1+D}$$

Équation II-7

Dans ce modèle, le compromis entre un bon recouvrement des fonctions d'onde des porteurs, et la nécessité d'un saut à grande distance pour trouver un état d'énergie proche de celui de départ, permet de décrire la variation thermique du processus de conduction.

*Efros et Shklovskii*<sup>11-13</sup>, prennent en compte les interactions coulombiennes ce qui apporte un paramètre supplémentaire au modèle de *Mott*. En effet, ces interactions, dont l'effet est important à basse température, peuvent ouvrir un gap au niveau de Fermi modifiant par conséquent l'exposant  $\gamma$  (égal à  $\frac{1}{2}$  au lieu de  $\frac{1}{4}$  à 3 dimensions). A haute température, l'exposant classique de *Mott* doit être retrouvé<sup>14, 15</sup>. Des traitements plus rigoureux de l'idée de *Mott* ont été proposés à partir des techniques de diagrammes<sup>16</sup>.

Si le processus de conduction est strictement unidimensionnel (cas envisageable dans les PC si les chaînes sont isolées), l'Équation II-7 n'est plus valable. Dans ce cas, la conductance de la chaîne est dominée par ses fluctuations, c'est à dire par les zones où le taux de transition est le plus faible. La conductivité est alors activée thermiquement donnant une valeur d'exposant  $\gamma = 1$ <sup>17, 18</sup>.

## ii) Le modèle quasi-unidimensionnel

*Nakhmedov et al.*<sup>19</sup> mettent en avant le caractère unidimensionnel des chaînes de polymères et supposent un assemblage assez régulier de « chaînes » quasi parallèles. La conductivité macroscopique est assurée par des processus de sauts inter-chaînes contrôlés par l'intégrale de transfert inter-chaînes  $t_{\perp}$ . Dans ce modèle, la conductivité inter-chaîne présente deux composantes, l'une perpendiculaire et l'autre parallèle aux chaînes. Il est considéré que le processus de saut s'effectue uniquement sur les chaînes les plus proches voisines. La composante perpendiculaire de la conductivité est décrite par :

$$\sigma_{\perp} = \frac{2e^2 N(E_F) b^2 \nu_{ph} (t_{\perp} \tau)^2}{A \hbar^2} \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

$$\text{avec } T_0 = \frac{8}{k_B a N(E_F)}$$

Équation II-8

Où  $e$  est la charge électrique élémentaire,  $\tau$  le temps de libre parcours le long de la chaîne,  $b$  la longueur de localisation transverse,  $A$  la section moyenne de chaque chaîne,  $N(E_F)$  la densité d'états au niveau de Fermi,  $t_{\perp}$  l'intégrale de transfert inter-chaînes,  $\nu_{ph}$  la fréquence typique des phonons ( $10^{13}$  Hz) et  $a$  la longueur de localisation longitudinale. La composante parallèle de la conductivité inter-chaînes est donnée par :

$$\sigma_{\parallel} = \frac{e \nu_{ph} a (t_{\perp} \tau)^2}{A z k_B T \hbar^2} \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

Équation II-9

Où  $z$  est le nombre de chaînes voisines le plus proche d'une chaîne donnée.

La conductivité intra-chaîne  $\sigma_{\text{intra}}$ , très nettement supérieure aux conductivités inter-chaînes, doit être introduite :

$$\sigma_{\text{intra}} = \frac{2e^2 a^2 N(E_F) \nu_{ph} z T_0}{16 A T} \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

Équation II-10

De fait, les processus de sauts inter-chaînes contrôlent la conductivité macroscopique totale ; en effet, la longueur finie des chaînes et ses défauts chimiques forment de larges barrières isolantes. On s'attend alors à avoir une dépendance thermique gouvernée par une loi exponentielle avec  $\gamma = 1/2$ .

Cette loi a été utilisée pour décrire la conductivité de certains échantillons de poly(O-Toluidine)<sup>20</sup> dérivés de la polyaniline, en termes de processus de sauts à portée variable quasi-unidimensionnel.

### II.1.c – Cadre du désordre hétérogène

L'autre approche possible, pour tenter de rendre compte des propriétés de conduction, est d'utiliser le cadre de modèles faisant appel à une image hétérogène du désordre. Comme le montre la Figure II-1, le matériau est supposé présenter des zones plutôt cristallisées (domaines ou grains ordonnés) dispersées dans une matrice polymère amorphe (domaines désordonnés). Dans ce modèle, les grains ordonnés possèdent une conductivité élevée, voire métallique, tandis que les zones désordonnées sont caractérisées par une conductivité faible. Elles apparaissent comme des barrières isolantes qui gouvernent les propriétés de conductivité macroscopique. Cette image hétérogène est confortée par les études structurales qui font généralement apparaître un caractère semi-cristallin avec des cristallites dont la taille excède rarement la dizaine de nanomètre.

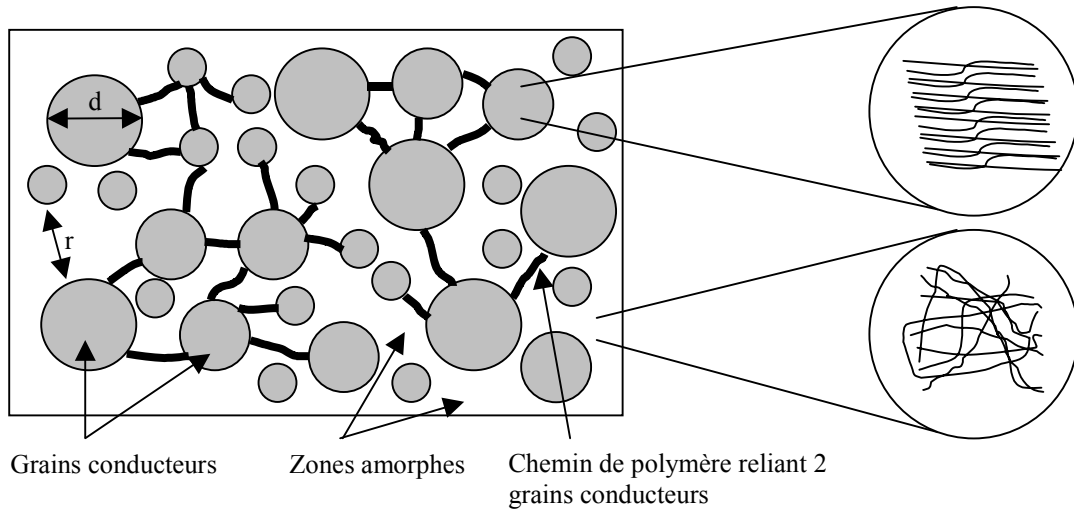


Figure II-1 : représentation schématique du modèle hétérogène des polymères conducteurs où  $d$  est le diamètre des grains conducteurs et  $r$  la distance de la barrière isolante. Certains grains conducteurs peuvent être reliés entre eux par des chaînes de polymères.

#### i) Le modèle de grains conducteurs : CELT

Comme on vient de le décrire, du point de vue des phénomènes de transport électronique, certains PC peuvent être comparés à des métaux granulaires constitués de particules métalliques (de taille d'environ une dizaine de nanomètres) dispersées dans un diélectrique. Pour décrire la conductivité de ces métaux, *Sheng et al.*<sup>21-24</sup> ont développé le modèle de « Charging Energy Limited Tunneling » (CELT).

Dans le cas où la concentration des grains métalliques est telle qu'ils sont isolés, le calcul du taux de transition entre grains doit être réalisé en prenant comme valeur de  $r_{ij}$  la distance entre deux surfaces de grains métalliques. Et ainsi, la formule d'*Ambegaokar et al.*<sup>25</sup> s'écrit sous la forme :

$$\Gamma_{ij} \propto \exp \left[ -\frac{2r_{ij}}{\zeta} - \frac{\Delta_{ij}}{k_B T} \right]$$

$$\text{avec } \Delta_{ij} = \frac{E_i - E_j - |E_i - E_j|}{2}$$

Équation II-11

Les termes du type  $\exp[-E_i/2k_B T]$  expriment la probabilité d'avoir un porteur de charge sur le grain  $i$ .  $|E_i - E_j|$  représente l'énergie d'activation nécessaire au processus.  $E_i$  et  $E_j$  correspondent respectivement à l'énergie de charge (énergie électrostatique) due à l'ajout d'un porteur de charge sur le grain  $i$  et son retrait sur le grain  $j$ . L'énergie de charge de la capacité formée par les deux grains métalliques séparés par la barrière isolante, qui constitue le mécanisme limitant la conductivité (d'où le nom de modèle) est de l'ordre de quelques meV pour des tailles de grains d'environ une dizaine de nanomètres. Elle est exprimée par la relation<sup>22</sup> :

$$E_c = \alpha \frac{e^2}{d} F(r, d)$$

Équation II-12

Où  $d$  est la taille caractéristique des grains conducteurs,  $r$  est la distance entre les surfaces des deux grains conducteurs et  $F$  est une fonction qui prend en compte la forme de la distribution des tailles des grains conducteurs dans l'échantillon. Le modèle repose sur l'hypothèse que l'énergie de charge  $E_c$  est grande devant  $k_B T$ . Cette condition est d'autant plus facilement réalisée, que les zones ordonnées sont petites devant la taille des barrières isolantes.

En utilisant la méthode des chemins de percolation, *Sheng et Klafter*<sup>23</sup> déduisent la densité d'états effective pour une assemblée de grains conducteurs. L'exposant  $\gamma$  déduit, est voisin de  $1/2$ , ce qui est une interpolation entre le comportement à basses températures, où l'exposant donné par *Mott* est égal à  $1/4$ , et les hautes températures où  $\gamma$  est compris entre  $1/2$  et 1.

La « transition » du comportement avec  $\gamma = 1/4$  à celui où  $\gamma > 1/2$  est contrôlé par la taille  $d$  des grains : plus  $d$  est petit, plus elle se situe à haute température et inversement. La loi  $\ln(\sigma) \propto T^{-1/2}$  a d'autre part été confirmée par des simulations numériques<sup>26</sup>.

*Zuppiroli et al.*<sup>6</sup> ont adapté le modèle CELT aux spécificités des polymères conducteurs. Ce modèle est le seul rendant compte des aspects polaroniques (polarons ou bipolarons) de ces composés. Au-delà de toute considération structurale, il suppose que les grains conducteurs (ou « amas polaronique ») sont des zones fortement dopées et au contraire, les zones amorphes sont des régions dépourvues de dopant. Un des rôles du contre-ion (ou dopant) serait de stabiliser une nouvelle espèce de polarons transverses et agirait comme un potentiel attractif pour les porteurs de charge. A l'état fondamental (température nulle), le polaron serait localisé près du contre-ion. Le transfert par effet tunnel entre les chaînes d'un amas polaronique serait facilité par ce contre-ion (voir Figure II-2<sup>6</sup>).

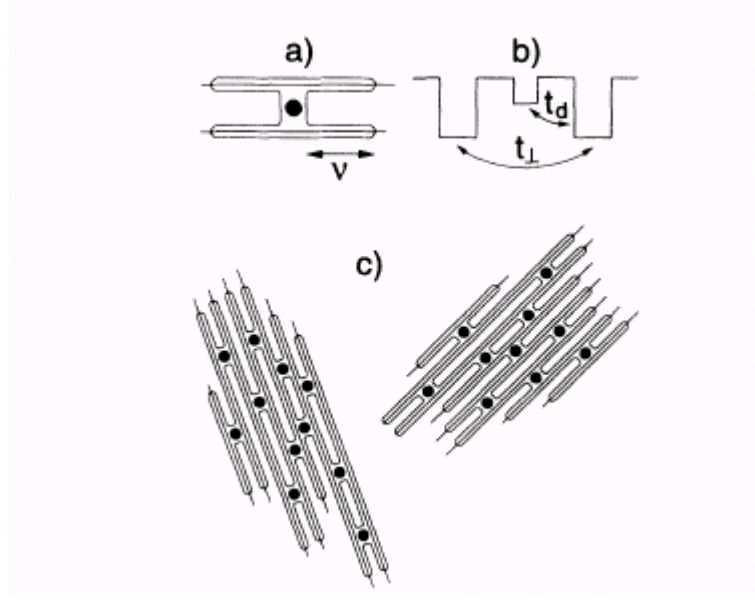


Figure II-2 : représentation par Zuppiroli *et al.*<sup>6</sup> de la délocalisation des porteurs de charge dans un amas polaronique (point noir = dopant) ; a) polaron transverse, b) présence d'intégrale de transfert  $t_d$  et  $t_{\perp}$ , c) grains conducteurs (amas polaronique).

En supposant que le transfert se réalise entre deux grains conducteurs identiques, on peut exprimer l'énergie de charge  $E_c$  comme étant égale à :

$$E_c = \frac{2Ub}{d(1 + \frac{d}{2r})}$$

Équation II-13

Dans ce modèle,  $U$  est l'énergie de répulsion coulombienne entre deux charges sur un même site et  $b$ , la longueur d'un monomère.

En gardant  $d/r$  constant et en prenant  $b$  comme longueur typique de décroissance de la fonction d'onde, la conductivité thermique s'exprime par :

$$\sigma(T) \propto \sigma_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{avec} \quad T_0 = \frac{8U}{k_B} \cdot \left( \frac{r}{d} \right)^2 \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{r}{d}}$$

Équation II-14

D'autres modèles se référant à une image hétérogène du désordre ont été invoqués pour interpréter la variation thermique de la conductivité dans les polymères conducteurs. Par exemple, le modèle d'effet tunnel induit par les fluctuations thermiques<sup>27</sup> (FIT) applicable lorsque les grains conducteurs sont suffisamment grands pour que l'énergie thermique soit de

l'ordre ou supérieur à l'énergie de charge (le modèle CELT n'est pas utilisable dans ce cas). Un autre modèle phénoménologique décrit par *Kaiser*<sup>28-33</sup> porte sur la conductivité des systèmes comprenant un maximum aux alentours de 200 K (conductivité macroscopique du type métallique). Il est essentiellement basé sur la mise en série de régions métalliques et de régions non métalliques. L'expression qu'il propose pour la conductivité électrique est la suivante :

$$\sigma^{-1} = (\alpha\sigma_1)^{-1} + (\beta\sigma_2)^{-1}$$

Équation II-15

$\sigma_1$  et  $\sigma_2$  sont les conductivités des régions métalliques et non métalliques (par exemple décrite par l'Équation II-14) et  $\alpha$  et  $\beta$  des facteurs géométriques.

Après une revue des principaux modèles décrivant les propriétés de transport macroscopiques des polymères conducteurs, on va maintenant réduire l'échelle d'analyse et s'intéresser aux propriétés microscopiques.

## II.2 – La Résonance Magnétique Nucléaire pulsée (RMN)

Dans cette partie, on rappellera brièvement les notions importantes de la RMN. De l'étude de la relaxation des moments magnétiques nucléaires fixes, il en sera déduit des informations sur la dynamique des spins électroniques. Lorsque les spins électroniques sont également des porteurs de charge, ces mesures renseignent sur la conductivité microscopique.

### II.2.a – Introduction à la théorie de la RMN

#### i) Effet d'un champ magnétique statique

A chaque noyau possédant un moment cinétique de spin  $\vec{I}$ , est associé un moment magnétique nucléaire  $\vec{\mu}_n = \gamma \cdot \vec{I}$ , où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau étudié.

Lorsqu'on soumet l'échantillon contenant les noyaux étudiés à un champ magnétique  $\vec{H}_0$ , parallèle à l'axe  $\vec{U}_z$ , un phénomène d'organisation (alignement) des directions des moments magnétiques apparaît. D'un point de vue classique, l'orientation statique moyenne des spins nucléaires est parallèle à  $\vec{H}_0$ . D'un point de vue quantique, le champ magnétique lève la dégénérescence des  $2I + 1$  états, c'est l'effet Zeeman. L'énergie Zeeman nucléaire associée à chaque spin est quantifiée :

$$E = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{H}_0 = -\gamma \cdot \hbar \cdot m \cdot H_0$$

Équation II-16

Où  $m$  est le nombre quantique caractérisant la composante du spin selon  $\vec{U}_z$ . Ce nombre peut prendre uniquement des valeurs discrètes,  $m = -l, -(l-1), \dots, (l+1), l$ .

Dans le cas d'un spin  $\frac{1}{2}$ , nous aurons deux niveaux d'énergies possibles :

$$E_+ = + \frac{\gamma}{2} \cdot \hbar \cdot H_0 \quad \text{et} \quad E_- = - \frac{\gamma}{2} \cdot \hbar \cdot H_0$$

Équation II-17

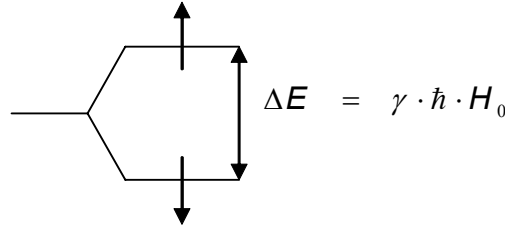


Figure II-3 : représentation schématique des niveaux d'énergies Zeeman d'un spin  $\frac{1}{2}$ .

Les populations ( $P_+$  et  $P_-$ ) de ces deux niveaux d'énergie sont gouvernées par les lois de la physique statistique (loi de Boltzmann).

$$\frac{P_-}{P_+} = \exp \left[ - \frac{\Delta E}{k_B T} \right]$$

Équation II-18

Les populations  $P_+$  et  $P_-$  étant différentes, cela conduit à l'apparition d'une aimantation résultante  $\vec{M}$ . A l'équilibre thermodynamique et dans la limite où  $\hbar \gamma \cdot H_0 \ll kT$ , les calculs permettent d'obtenir l'expression suivante de l'aimantation (pour des spins  $\frac{1}{2}$ ) :

$$\vec{M}_0 = N \frac{\gamma^2 \cdot \hbar^2 \cdot H_0}{4 \cdot k_B \cdot T}$$

Équation II-19

$N$  est le nombre de porteurs de spin. On peut généraliser cette expression pour un spin  $l$  :

$$\vec{M}_0 = N \frac{\gamma^2 \cdot \hbar^2 \cdot H_0 \cdot l(l+1)}{3 \cdot k_B \cdot T} = \chi_0 \cdot \vec{H}_0$$

Équation II-20

Où  $\chi_0$  est la susceptibilité magnétique nucléaire de l'échantillon.

Lorsque l'aimantation nucléaire est écartée de sa position d'équilibre (en module et/ou en orientation), son évolution est gouvernée par deux processus :

- la précession de Larmor
- la relaxation nucléaire



La précession de Larmor (cf. Figure II-4) résulte de l'existence d'un couple auquel est soumis chaque spin nucléaire placé dans un champ magnétique homogène  $\vec{H}_0$ . Elle est régie par l'équation :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \cdot \vec{M} \wedge \vec{H}$$

Équation II-21

La pulsation de Larmor associée à cette précession vaut  $\omega_0 = \gamma H_0$ .

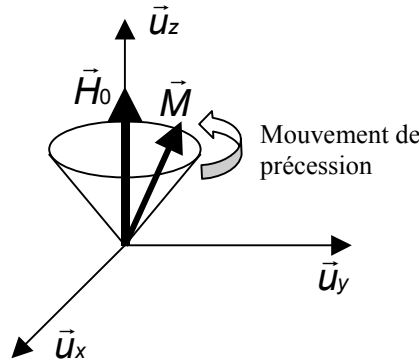


Figure II-4 : mouvement de précession de l'aimantation  $\vec{M}$  autour de  $\vec{H}_0$ .

Le processus de relaxation est, lui, gouverné par les interactions de chaque spin avec son environnement et par les interactions entre spins. L'environnement, qu'on appelle réseau, est considéré comme un thermostat pour les spins nucléaires avec qui ils échangent de l'énergie lors de la relaxation. Il est constitué de tous les degrés de liberté de spin. En fait ce sont les modulations temporelles des interactions des spins nucléaires avec le réseau qui induisent la relaxation spin-réseau, caractérisée par le temps de relaxation  $T_1$ .

Les interactions entre spins nucléaires sont à l'origine de la perte de cohérence des composantes transverses des moments magnétiques qui se traduit par une décroissance de l'aimantation transverse avec un temps caractéristique  $T_2$ , appelé temps de relaxation transverse ou spin-spin. Il est à noter que ce second processus ne modifie pas l'énergie du système de spins nucléaires. En résumé, l'évolution d'un système de spins en interaction, dans un champ magnétique homogène  $\vec{H}_0$  est décrite par les équations suivantes, dites de Bloch :

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma \cdot H_0 M_y - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma \cdot H_0 M_x - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned}$$

Équation II-22

Le temps de relaxation spin-réseau,  $T_1$ , est également appelé temps de relaxation longitudinal. Dans un solide, comme les polymères conducteurs en dessus de la température de transition vitreuse, les spins nucléaires sont en interaction forte, ce qui conduit à un  $T_2$  court (de l'ordre de 10 à 100  $\mu$ s). Dans les liquides, les moments moléculaires moyennent les interactions spin-spin et  $T_2$  est plus long. A la limite, on peut avoir  $T_2 \approx T_1$ .

## ii) Effet d'un champ magnétique radiofréquence

Au vue des informations précédentes, il apparaît que l'étude du processus de relaxation nucléaire (temps  $T_1$  et  $T_2$ ) permet d'accéder à des informations sur la dynamique du système étudié « vue » à travers les spins nucléaires. Pour ce faire, il faut perturber le système et suivre son retour vers l'équilibre thermodynamique. L'idée est d'appliquer sur l'échantillon, un champ magnétique sinusoïdal radiofréquence  $\vec{H}_1$  (suivant  $\vec{U}_x$  ou  $\vec{U}_y$ ) perpendiculaire à  $\vec{H}_0$ . Si sa fréquence de pulsation,  $\omega$ , correspond à celle de Larmor ( $\omega_0 = \gamma H_0$ ) des spins dans le champ magnétique statique  $\vec{H}_0$ , alors  $\vec{H}_1$  provoquera des transitions entre les niveaux Zeeman, modifiant ainsi leurs populations (cf. Figure II-5).

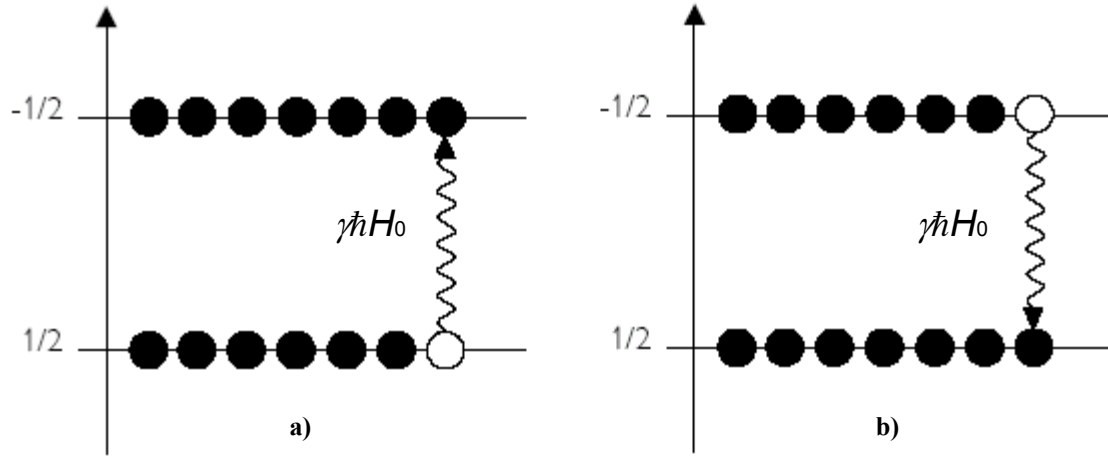


Figure II-5 : changement de niveau d'énergie pour des spins sous l'effet d'un champ radiofréquence ; a) passage du niveau énergétique bas (spin « parallèle » au champ statique) au niveau énergétique haut (spin « anti-parallèle » au champ statique), **l'absorption** ; b) passage du niveau énergétique haut au niveau énergétique bas, **l'émission**

Si  $\vec{H}_1$  est appliqué selon  $\vec{u}_x$ , l'évolution du mouvement de l'aimantation, est décrite par l'équation suivante<sup>34</sup> :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \cdot \vec{M} \wedge \vec{H} - \frac{M_x \vec{u}_x + M_y \vec{u}_y}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{u}_z$$

où  $\vec{H}(t) = H_0 \vec{u}_z + H_1 \cos(\omega \cdot t) \vec{u}_x$

Équation II-23

Où  $\vec{u}_x$ ,  $\vec{u}_y$  et  $\vec{u}_z$  définissent le repère fixe.

Pour simplifier l'Équation II-23 et s'affranchir de la dépendance temporelle, on se place dans un référentiel ( $\vec{u}_i$ ,  $\vec{u}_j$  et  $\vec{u}_z$ ) tournant autour de  $\vec{u}_z$  avec la pulsation  $\omega$ . Dans ce nouveau

repère, on peut montrer que l'aimantation  $\vec{M}$  précesse autour d'un champ effectif,

$$\vec{H}_{eff} = \left( H_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \vec{u}_z + H_1 \vec{u}_i, \text{ indépendant du temps.}$$

Le mouvement de l'aimantation peut alors s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \cdot \vec{M} \wedge \vec{H}_{eff} - \frac{\tilde{M}_x \vec{u}_i + \tilde{M}_y \vec{u}_j}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{u}_z$$

Équation II-24

Où  $\tilde{M}_x$  et  $\tilde{M}_y$  sont les composantes transversales de  $\vec{M}$  dans le repère tournant.

A la résonance lorsque  $\omega = \omega_0$ , le champ effectif dans le référentiel tournant se traduit à  $\vec{H}_{eff} = H_1 \vec{u}_i$ . La solution générale, de l'Équation II-24, est une somme d'exponentielles décroissantes et d'une solution de régime permanent obtenue en faisant :

$$\frac{d\tilde{M}_x}{dt} = \frac{d\tilde{M}_y}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0$$

Équation II-25

En régime permanent, les composantes de l'aimantation totale dans le repère tournant s'écrivent :

$$\begin{aligned} \tilde{M}_x &= \frac{\Delta\omega \cdot \gamma \cdot H_1 T_2^2}{1 + (T_2 \Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \\ \tilde{M}_y &= \frac{\gamma \cdot H_1 T_2}{1 + (T_2 \Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \\ M_z &= \frac{1 + (\Delta\omega \cdot T_2)^2}{1 + (T_2 \Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \end{aligned}$$

Équation II-26

On peut remonter aux composantes  $M_x$  et  $M_y$  de l'aimantation dans le repère fixe en faisant :

$$\begin{aligned} M_x + i M_y &= (\tilde{M}_x + i \tilde{M}_y) \cdot \exp[-i\omega t] \\ M_x &= \tilde{M}_x \cdot \cos(\omega t) - \tilde{M}_y \cdot \sin(\omega t) \\ M_y &= \tilde{M}_x \cdot \sin(\omega t) + \tilde{M}_y \cdot \cos(\omega t) \end{aligned}$$

Équation II-27

L'aimantation précesse autour de  $\vec{H}_{eff}$  à la pulsation  $\omega_1 = \gamma H_1$ . On peut déterminer l'angle,  $\theta$ , que fait  $\vec{M}$  de sa position initiale au bout dans temps  $t$ .

$$\theta = \gamma \cdot H_1 \cdot t = \omega_1 \cdot t$$

Équation II-28

Pour une intensité du champ radiofréquence  $H_1$  donné, le choix de la durée de l'impulsion permet de basculer l'aimantation dans le plan transverse (impulsion  $\pi/2$ ), ou de complètement

retourner l'aimantation (impulsion  $\pi$ ). A la fin de l'impulsion, le système se retrouve hors équilibre et son retour à l'équilibre est gouverné par les équations de Bloch (cf. Équation II-22). La résolution de l'Équation II-22 conduit à :

$$\begin{aligned} M_x &= M_x(0) \cos(\gamma \cdot H_0 t) + M_x(0) \cdot \exp\left[-\frac{t}{T_2}\right] \\ M_y &= M_y(0) \sin(\gamma \cdot H_0 t) + M_y(0) \cdot \exp\left[-\frac{t}{T_2}\right] \\ M_z &= M_z(0) \cdot \exp\left[-\frac{t}{T_1}\right] + M_0 \left(1 - \exp\left[-\frac{t}{T_1}\right]\right) \end{aligned}$$

Équation II-29

Où  $M(0)$  est la valeur initiale de l'aimantation.

De l'Équation II-29, il est facile de déduire le temps nécessaire pour que l'aimantation soit relaxée de 99 %. Il est de  $5 T_1$  (ou  $5 T_2$ ) pour la composante longitudinale (ou transversale) de  $\vec{M}$ .

Ces études de retour à l'équilibre thermodynamique du système, donnent accès à des propriétés informations sur la dynamique des spins nucléaires et/ou électroniques à l'échelles microscopique.

## II.2.b – La densité spectrale du mouvement : $f(\omega)$

Dans le cas des solides en poudre, et en l'absence de mouvements atomiques ou moléculaires, les spins électroniques lorsqu'ils existent constituent la principale source de relaxation nucléaire. Le temps de relaxation  $T_1$  s'exprime en fonction du couplage hyperfin scalaire,  $a$ , entre spins électroniques et spins nucléaires, du couplage hyperfin dipolaire,  $d$ , de la concentration effective de spins électroniques,  $c$ , et de la densité spectrale du mouvement des spins électroniques,  $f(\omega)^{35-37}$  :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{c}{4} \left[ \frac{3}{5} d^2 f(\omega_n) + \left( a^2 + \frac{7}{5} d^2 \right) f(\omega_e) \right]$$

Équation II-30

Où  $\omega_n$  (ou  $\omega_e$ ) est la fréquence de Larmor des spins nucléaires (ou électroniques). Les quantités  $a$ ,  $d$ ,  $c$  et  $f(\omega)$  sont rapportées au motif unitaire choisi.

Dans l'Équation II-30, les spins électroniques sont supposés vérifier la loi de Curie. En supposant qu'ils s'agissent de spins  $\frac{1}{2}$ , deux cas se présentent pour la détermination de  $c$  :

- si la susceptibilité paramagnétique,  $\chi_{para}$ , vérifie la loi de Curie (cf. Équation II-31), alors  $c$  correspond à la concentration réelle de spins
- si la susceptibilité paramagnétique ne suit pas la loi de Curie, alors on définira une concentration effective de spins qui sera dépendante de la température.

$$\frac{1}{3}c(T)S(S+1) = \frac{k_B T \chi_{para}}{N(g\mu_B)^2}$$

Équation II-31

Où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr ( $5,788 \times 10^{-5}$  eV T<sup>-1</sup>).

Le spectre du mouvement,  $f(\omega)$ , est la transformé de Fourier de la fonction d'autocorrélation de spin local :

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) \cdot \exp[-i\omega t] dt = TF \{F(t)\}$$

$$\text{avec } F(t) = \frac{\langle S_i^\alpha(t) \cdot S_i^{\alpha*}(0) \rangle}{\langle S_i^\alpha(0) \cdot S_i^{\alpha*}(0) \rangle}$$

Équation II-32

Où  $S_i^\alpha$  désigne l'opérateur de spin associé au site  $i$  et  $\alpha = z, +, -$

Le fait que les polymères conducteurs possèdent une importante délocalisation des électrons  $\pi$  le long de la chaîne polymère conduit naturellement à supposer que le transport électronique est unidimensionnel (ou quasi-unidimensionnel). Pour des systèmes faiblement corrélés électroniquement, il a été montré<sup>38</sup> qu'il y a identité entre la dynamique de spin et la dynamique des porteurs de charge.

Dans les systèmes très désordonnés, les porteurs de charge se déplacent par sauts entre états localisés (« hopping ») à la fréquence  $W_H$  (cf. chapitre I). La dynamique de spin s'apparente donc à une marche aléatoire le long de la chaîne, obéissant à la loi de diffusion. Dans ce cas, la densité spectrale diverge aux basses fréquences ( $\omega \ll W_H$ ) selon l'expression suivante<sup>37</sup> :

$$f(\omega) = \frac{1}{\sqrt{W_H \omega}}$$

Équation II-33

Dans les systèmes peu désordonnés, un comportement différent de la loi de diffusion peut être attendu. Dans le cadre du hamiltonien de liaisons fortes<sup>39</sup>, généralement utilisé pour décrire les propriétés électroniques d'un métal unidimensionnel, Devreux<sup>40</sup> a montré qu'en l'absence de collisions électron-électron, électron-phonon et électron-impureté (désordre), la densité spectrale diverge de façon logarithmique vers les basses fréquences<sup>41</sup>.

$$f(\omega) = \frac{1}{2\pi \cdot t} \cdot \left[ 1,4 + \ln \left( \frac{4t}{\omega} \right) \right]$$

Équation II-34

Où  $t$  est l'intégrale de transfert entre sites voisins.

Maintenant, si on prend en compte les collisions, le mouvement n'est plus cohérent. Aux fréquences inférieures à la fréquence de collision, il redevient diffusif et l'expression de  $f(\omega)$  est donnée par l'Équation II-35 :

$$f(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2D_{//}\omega}}$$

Équation II-35

Où  $D_{//}$  [rad/s] est le taux de diffusion longitudinal.

Dans l'Équation II-33, si on pose simplement  $W_H = 2.D_{//}$ , on retrouve le comportement de l'Équation II-35. De façon générale, on peut montrer qu'il existe toujours une fréquence caractéristique en dessous de laquelle le mouvement devient diffusif et le spectre diverge en  $\omega^{-1/2}$ .

Cependant, dans les matériaux réels (notamment dans les PC), le déplacement des porteurs de spin n'est pas purement unidimensionnel. Les couplages inter-chaînes sont à l'origine d'un mécanisme de diffusion inter-chaînes caractérisé par un taux de diffusion transverse  $D_{\perp}$ . Ce mécanisme introduit une limitation de la divergence à basse fréquence, en  $\omega^{-1/2}$ , si l'on tient compte de ce couplage tridimensionnel l'expression de  $f(\omega)$  devient :

$$f(\omega) = \frac{\sqrt{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{D_{\perp}}\right)^2}}}{\sqrt{2D_{//}D_{\perp} \left[1 + \left(\frac{\omega}{D_{\perp}}\right)^2\right]}}$$

Équation II-36

Cette expression se simplifie dans deux régimes limites qui apparaissent en fonction de  $\omega$ .

Le régime hautes fréquences :

Si  $D_{\perp} \ll \omega \ll D_{//}$  alors  $f(\omega) \approx \frac{1}{\sqrt{2D_{//}\omega}}$  limite de la diffusion 1D

Le régime basses fréquences :

Si  $\omega \ll D_{\perp}$  alors  $f(\omega) \approx \frac{1}{\sqrt{2D_{//}D_{\perp}}}$  limite de la diffusion 3D

Le couplage 3D conduit à un spectre du mouvement constant aux très basses fréquences. On retrouve le cas usuel d'un mouvement diffusif tridimensionnel où  $f(\omega)$  est indépendant de la fréquence.

### II.3 – La résonance paramagnétique électronique continue (RPE)

Les principes de base de la résonance magnétique, précédemment décrits dans le cas de la RMN, peuvent être appliqués dans le cas de la RPE. Dans ce cas on sonde directement les spins électroniques, alors que dans le cas précédent on s'était intéressé au mouvement des spins électroniques à travers son effet sur la relaxation nucléaire.

#### II.3.a – Introduction à la théorie de la RPE

De la même manière qu'on a défini un moment magnétique nucléaire, on peut introduire le moment magnétique électronique comme étant égal à :

$$\vec{\mu}_e = g \cdot \mu_B \cdot \vec{S}$$

Équation II-37

Où  $g$  est le facteur de Landé,  $\mu_B$  le magnéton de Bohr ( $5,788 \times 10^{-5}$  eV T<sup>-1</sup>) et  $\vec{S}$  le moment angulaire du spin électronique (le plus souvent, celui d'un électron).

L'application d'un champ magnétique statique  $\vec{H}_0$  entraîne la levée de la dégénérescence des niveaux Zeeman électroniques. Dans l'exemple du spin 1/2, les deux niveaux d'énergies (identiques à la Figure II-3) seront distants de  $\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot H_0$ .

La différence de populations engendrée par ce champ magnétique crée une aimantation électronique. Cette dernière est considérablement plus grande que l'aimantation nucléaire (de l'ordre d'un facteur 1000). Ainsi, lorsqu'on discute de l'aimantation totale d'un échantillon, on parle principalement de la composante électronique. Dans la limite haute température ( $g\mu_B H_0 \ll kT$ ) et pour des spins sans interaction, on obtient la loi de Curie :

$$M_0 = \chi_0 \cdot H_0 = N \frac{g^2 \mu_B^2 H_0 S(S+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T} H_0$$

Équation II-38

Où les termes  $\gamma^2 \hbar^2$  caractéristiques du noyau nucléaire (cf. Équation II-20) sont remplacés par  $g^2 \mu_B^2$ , caractéristiques de l'électron. Si les spins ne sont pas indépendants, alors la loi de Curie n'est plus vérifiée, et on n'aura plus  $\chi_0 \cdot T = \text{constante}$ .

En utilisant un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices), on mesure la susceptibilité statique totale de l'échantillon, c'est-à-dire incluant les contributions diamagnétiques et paramagnétiques.



En RPE, comme dans les expériences de RMN, on vient superposer au champ statique  $\vec{H}_0$ , un champ magnétique radiofréquence  $\vec{H}_1$  (où la fréquence d'oscillation est de l'ordre du GHz) tournant autour de l'axe  $\vec{u}_z$ . Le mouvement de l'aimantation électronique sera décrit par l'Équation II-24, dans laquelle  $T_1$  sera remplacé par  $T_{1e}$ , le temps de relaxation électronique longitudinal et  $T_2$  par  $T_{2e}$ , le temps de relaxation électronique transverse.

Sur un plan expérimental, la différence essentielle est qu'en RMN, on travaille généralement avec des impulsions de champ  $\vec{H}_1$  brèves et intenses qui perturbent fortement le système de spins nucléaires, alors qu'en RPE, on travaille le plus souvent avec une perturbation continue.

La susceptibilité<sup>42</sup> complexe est caractérisée par une partie réelle et une partie imaginaire,  $\chi = \chi' + i \chi''$ .  **$\chi'$  est la composante de dispersion et  $\chi''$  est la composante d'absorption.** En RPE, on cherche à détecter l'absorption d'énergie par les moments magnétiques, au passage de la résonance.

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_{2e} \frac{\Delta \omega T_{2e}}{1 + \Delta \omega^2 T_{2e}^2 + \left( \frac{g \mu_B}{\hbar} \right)^2 H_1^2 T_{1e} T_{2e}}$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_{2e} \frac{1}{1 + \Delta \omega^2 T_{2e}^2 + \left( \frac{g \mu_B}{\hbar} \right)^2 H_1^2 T_{1e} T_{2e}}$$

Équation II-39

Compte tenu du mode de détection, on accède expérimentalement à la dérivée du signal d'absorption (cf. Figure II-6)

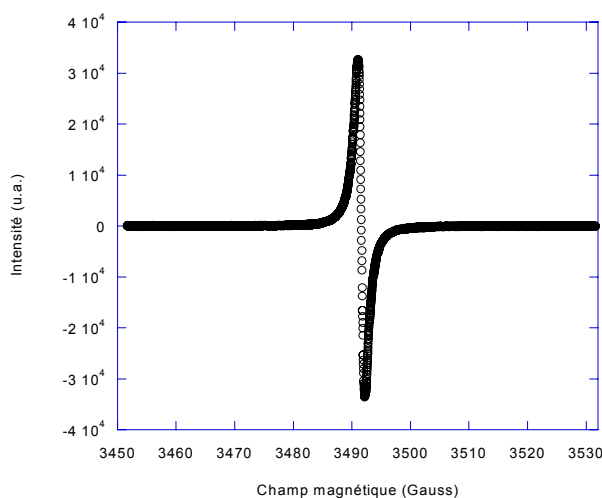


Figure II-6 : allure d'un spectre RPE à une seule raie.

### II.3.b – Origine de la largeur de raie et de sa forme

On a vu précédemment que la population de chaque niveau d'énergie du système de spins peut être modifiée lorsqu'elle est soumise à un champ magnétique hyperfréquence. La probabilité de transition d'un spin d'un niveau Zeeman à un autre dépend de l'interaction entre le système de spins et le champ hyperfréquence. Elle ne sera différente de zéro, qu'au voisinage de la fréquence de résonance, sur une certaine plage de fréquence, qui est à l'origine de la largeur de raie,  $\Delta H$ . D'après l'Équation II-39, il apparaît que  $\Delta H$  dépend de l'inverse des temps de relaxation  $T_{1e}$  et  $T_{2e}$  ( $\Delta H \propto \frac{1}{T_{2e}} + \frac{1}{T_{1e}}$  et dans le cas des PC, nous avons généralement  $T_{1e} \gg T_{2e}$ ) et la raie d'absorption (composante  $\chi''$ ) est de forme lorentzienne. Cependant dans certain cas, la raie pourra prendre une forme gaussienne.

### II.3.c – Les mécanismes contribuant à la largeur de raie RPE

A la largeur de raie intrinsèque des composés due à l'interaction entre les spins électroniques et le champ magnétique hyperfréquence, viennent s'ajouter d'autres contributions. Elles peuvent modifier la raie de façon homogène (élargissement ou rétrécissement lorentzien) et/ou de façon inhomogène (élargissement ou rétrécissement gaussien).

#### i) Contribution à un élargissement homogène de la raie RPE

La délocalisation et le mouvement des porteurs de spin sont primordiaux. En effet, plus la délocalisation du porteur de spin est grande (peu de collisions), plus  $T_{2e}$  est grand, réduisant ainsi son influence dans la largeur de raie. On parlera de rétrécissement par le mouvement. Cette délocalisation des spins électroniques dépend bien évidemment de leur couplage entre eux mais aussi avec celui du réseau.

La largeur de raie est aussi influencée par la fréquence de collision des spins électroniques avec les impuretés magnétiques. En particulier, dans le cas où les collisions provoquent un retournement du spin électronique, elles entraînent un raccourcissement du temps de relaxation  $T_{1e}$ , qui donne une contribution supplémentaire à la largeur de raie ( $\Delta H$  augmente). On constate ainsi que l'environnement dans lequel est situé le spin électronique joue un rôle très important.

Toutes ces contributions tendent à modifier la raie RPE de manière homogène, cependant d'autres contributions auront pour effet de modifier la raie de façon inhomogène.

#### ii) Contribution à un élargissement inhomogène de la raie RPE

Une des contributions principales à un élargissement inhomogène de la raie est due aux interactions hyperfines. En effet, les noyaux possédant un spin nucléaire  $I$  non nul peuvent interagir avec le moment magnétique électronique, on observe alors un couplage dit hyperfin. Il regroupe deux phénomènes : l'interaction de contact qui représente la probabilité non nulle de retrouver l'électron sur le noyau et un effet de couplage électron-proton où le tenseur hyperfin représente l'interaction dipolaire classique entre deux dipôles  $\mu_n$  et  $\mu_e$  séparés d'une distance  $r$ . Les interactions dipolaires entre spins non équivalents peuvent créer un élargissement inhomogène de la raie RPE. En effet, du à une hétérogénéité de structures ou à une inhomogénéité du champ statique, les spins électroniques ne voient pas le même champ

magnétique local et résonnent alors à des fréquences de Larmor légèrement différentes. L'enveloppe de la distribution de chacune des raies résonantes est aléatoire et suit une distribution gaussienne.

La largeur de raie finale sera une compétition entre les phénomènes d'élargissements (interactions hyperfines, interaction dipolaire entre spins non équivalents...) et les phénomènes de rétrécissements (rétrécissements par le mouvement,...).

Dans la plupart des cas, la largeur de raie n'est ni « purement » lorentzienne ni « purement » gaussienne. C'est un compromis des deux contributions.

En première approximation, la forme de raie peut être reflétée par le rapport entre la largeur de raie à mi-hauteur ( $\Delta H_{mh}$ ) sur la largeur de raie pic-pic ( $\Delta H_{pp}$ ).

Si  $\frac{\Delta H_{mh}}{\Delta H_{pp}} = \sqrt{3} = 1,73$  on aura une forme lorentzienne

Si  $\frac{\Delta H_{mh}}{\Delta H_{pp}} = \sqrt{2 \ln 2} = 1,18$  on aura une forme gaussienne

## II.4 – La microscopie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel (STM pour « Scanning Tunneling Microscopy ») est une technique de caractérisation de surfaces métalliques et/ou semi-conductrices récente. Même si l'effet tunnel est connu depuis 1930<sup>43</sup>, on doit la réalisation du premier STM à *Binnig et Rohrer*<sup>44-46</sup> en 1981 (Prix Nobel de physique en 1986).

Dans la microscopie traditionnelle (champ lointain), les résolutions obtenues sont de l'ordre de la longueur d'onde du rayonnement,  $\lambda$ , servant à l'analyse de la surface (critère de Rayleigh). Afin d'augmenter la résolution des images, les systèmes de caractérisations utilisent des longueurs d'ondes de plus en plus petites.

La microscopie en champ proche (STM, AFM, etc) utilise le concept de sonde locale pour caractériser les surfaces. Le principe de base du STM est d'approcher une nano-pointe au voisinage d'un substrat afin de mesurer un courant tunnel.

Dans la suite du chapitre, il sera présenté l'origine de l'effet tunnel (*cf.* II.4.a – L'effet tunnel). Par le biais de modèles (*cf.* II.4.b – Modélisation de l'effet tunnel pointe-surface), on pourra interpréter les images et avoir accès à certaines grandeurs physiques, comme la résolution spatiale (*cf.* II.4.c – La résolution spatiale du STM) ou les propriétés électroniques locales (*cf.* II.4.d – La spectroscopie locale par effet tunnel).

### II.4.a – L'effet tunnel

En physique classique, toute particule possédant une énergie  $E$  ne peut pas franchir une barrière (ou puits) de potentiel dont la hauteur  $V$  est supérieure à son énergie (cf. Figure II-7 a). En mécanique quantique, on décrit la particule par une énergie  $E$  dont la fonction d'onde est  $\psi$ . Même si  $E$  est inférieure à  $V$ , la probabilité de retrouver la particule de l'autre côté de la barrière n'est pas nulle (cf. Figure II-7 - b). On appelle ce phénomène « **l'effet tunnel** ».

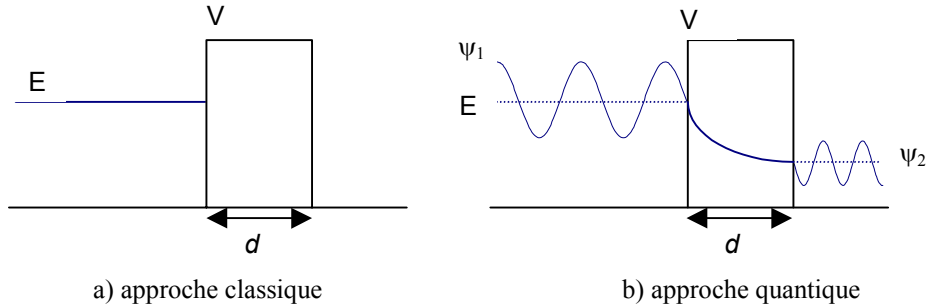


Figure II-7 : comportement d'une particule d'énergie  $E$  devant un puit de potentiel  $V$  (où  $E < V$ ) ; a) approche classique ; b) approche quantique

Dès lors, en rapprochant deux métaux (électrodes) 1 et 2 à une distance  $d$ , deux cas de figure se présentent si :

- la distance  $d$  est trop importante pour que les deux matériaux puissent interagir. La barrière est trop large, et il ne se passe rien. Les niveaux de Fermi,  $E_{F1}$  et  $E_{F2}$ , ne sont pas modifiés (exemple où la fonction de travail de sortie  $\Phi$ , différence entre le niveau de Fermi et le vide, du milieu 1 est supposée supérieure à celle du milieu 2) (cf. Figure II-8 - a).
- la distance  $d$  est très petite (quelques dixièmes de nanomètres)<sup>45</sup>, la barrière devient mince et les électrons du milieu 2 vont passer dans le milieu 1 par effet tunnel. Ce transfert d'électrons<sup>47</sup> va créer un potentiel électrique  $\Delta\phi = \Phi_1 - \Phi_2$  ce qui aura pour conséquence d'égaliser les niveaux de Fermi  $E_{F1}$  et  $E_{F2}$  (cf. Figure II-8 - b).

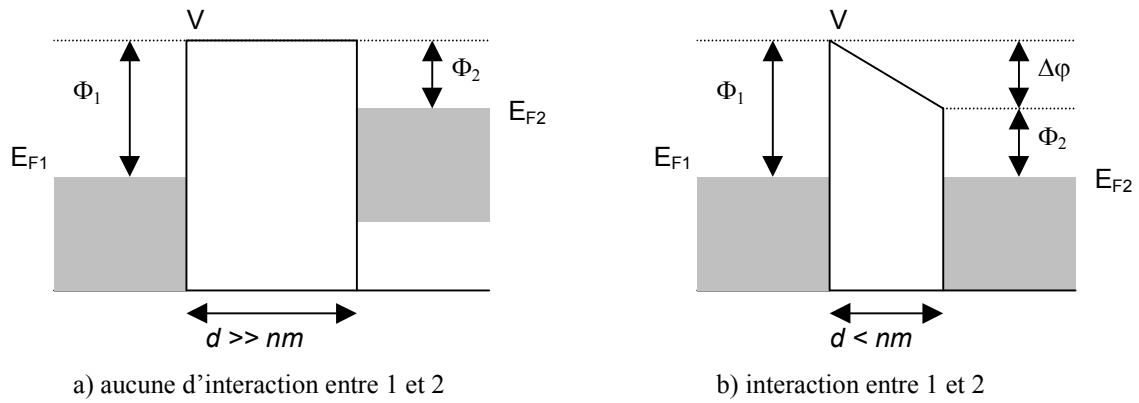


Figure II-8 : modification des niveaux de Fermi en fonction de la distance de séparation de deux métaux.

Dans ce cas, à l'équilibre thermodynamique, il n'y aura plus de transfert d'électrons et donc plus de courant tunnel. Pour obtenir un courant tunnel permanent, on applique une tension  $V_g$  entre les deux milieux. On modifiera l'équilibre des niveaux de Fermi entre les deux matériaux (dans notre cas  $E_{F2}$ ) d'une valeur  $eV_g$  (cf. Figure II-9).

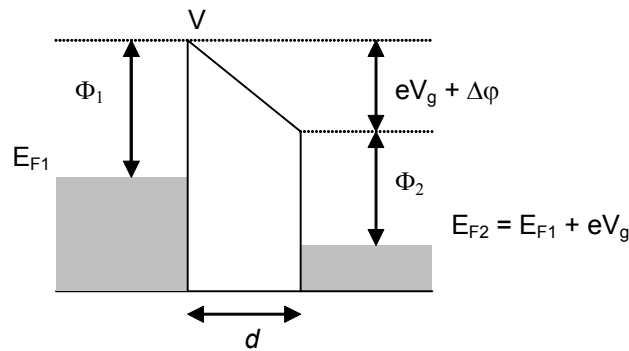


Figure II-9 : modification des niveaux de Fermi sous influence d'une tension  $V_g$ .

Le principe utilisé pour réaliser les images topographiques STM, est d'asservir la distance pointe-échantillon. Pour ce faire, on maintient un courant tunnel constant entre les deux milieux.

## II.4.b – Modélisation de l'effet tunnel pointe-surface

### i) Approche à modèle unidimensionnel

Dans cette partie, il est montré que le courant tunnel est proportionnel à la tension  $V_g$  et varie exponentiellement avec la distance pointe-échantillon.

Ce modèle décrit simplement la fonction de transfert,  $T(E)$ , d'une particule de fonction d'onde  $\psi$  à travers une barrière de potentiel. La Figure II-7 représente l'onde incidente  $\psi_1$  et

l'onde transmise  $\psi_2$ . La résolution de l'équation de Schrödinger<sup>48</sup> fait apparaître deux ondes progressives (milieux 1 et 2) et une onde évanesccente à l'intérieur de la barrière de potentiel. A l'aide des conditions de continuité, on peut déterminer le coefficient de transmission du milieu 1 au milieu 2.

$$T(E) = \left| \frac{\psi_2}{\psi_1} \right| \approx \frac{16E(V-E)}{V_g^2} \exp \left[ -2 \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar} d \right]$$

Équation II-40

Dans le cas précédent, on considère une barrière rectangulaire. On peut généraliser l'expression de  $T(E)$  (cf. Équation II-41) pour une barrière de potentiel quelconque dans l'approximation de *Wentzel, Kramers et Brillouin* (WKB)<sup>49</sup>.

$$T(E) = \exp \left[ -2 \int_0^d \frac{\sqrt{2m(V_{g(z)} - E)}}{\hbar} dz \right]$$

Équation II-41

Lors de l'application de la tension  $V_g$  (cf. II.4.a – L'effet tunnel), un courant tunnel, qui lui est proportionnel<sup>50</sup>, apparaît entre les deux électrodes :

$$I_t \propto V_g \exp[-2\gamma \cdot d] \text{ où } \gamma \propto \left( \frac{\phi_1 + \phi_2}{2} \right)$$

Équation II-42

L'Équation II-42 est valable uniquement pour des faibles valeurs de  $V_g$ . Elle montre que le courant tunnel varie de manière proportionnelle avec la tension appliquée et que le courant tunnel décroît exponentiellement avec la distance  $d$ . C'est cette dernière caractéristique qui est à l'origine des très hautes résolutions obtenues en microscopie STM.

## ii) Le modèle de Tersoff et Hamann

Dans cette partie, le courant tunnel sera exprimé en fonction de la densité d'états électroniques locales. Pour ce faire, on utilisera le modèle de *Tersoff et Hamann* qui est une amélioration des travaux de *Bardeen*<sup>51</sup> basés sur le formalisme du « hamiltonien de transfert ». Ce dernier a développé un modèle rendant compte de l'aspect tridimensionnel du courant tunnel, moyennant deux approximations importantes. La première est que, la barrière de potentiel divise les deux électrodes en deux sous systèmes indépendants et symétriques, excluant les diffusions multiples. La seconde est que, les interactions ont lieu uniquement dans la barrière de potentiel. Le modèle de *Bardeen* permet d'expliquer la décroissance exponentielle du courant tunnel et le comportement ohmique de la jonction tunnel. De plus, il décrit le courant tunnel comme étant la densité d'états électroniques totales (pointe + échantillon) au niveau de la surface.

La principale évolution apportée par *Tersoff et Hamann*<sup>52</sup> par rapport au modèle de *Bardeen* est la différenciation des deux électrodes, l'une est attribuée à la pointe (sous-ensemble 1) et

l'autre à l'échantillon (sous-ensemble 2). La pointe, considérée comme idéale, se termine par un seul atome, dont les électrons sont situés dans une orbitale « s » et ne possédant pas d'interaction avec l'échantillon. Quant à la fonction d'onde décrivant la surface de l'échantillon, elle est décrite de manière rigoureuse en excluant les interactions avec la pointe. Les approximations faites dans ce modèle sont que les travaux de sortie de la pointe et de l'échantillon sont supposés identiques et que la barrière de potentiel est supposée rectangulaire avec une hauteur  $V_0$ . Dans ce cas, la densité d'états de l'échantillon ( $\rho_2$ ) communément appelée LDOS (Local Density Of States) s'écrit sous la forme :

$$\rho_2(\vec{r}, E) = \sum_v |\psi_v(\vec{r})|^2 \delta(E_v - E)$$

Équation II-43

Où  $v$  parcourt tous les états électroniques d'énergie  $E_v$ .  $\psi_v$  est la fonction d'onde de l'échantillon.

Le courant tunnel modélisé pour une pointe idéale par *Tersoff et Hamann* se généralise au cas d'une pointe de terminaison sphérique possédant un rayon de courbure  $R_1$  de centre  $\vec{r}_1$  (cf. Figure II-10) :

$$I_t(V_g) = \frac{32\pi^3 e^2}{\hbar} \frac{N_1(E_F) \phi^2 R_1^2}{\gamma^4} \exp[\gamma \cdot R_1] \rho_2(\vec{r}_1, E_F)$$

Équation II-44

Où  $\phi$  est le travail de sortie,  $N_1(E_F)$  représente la densité d'états de la pointe et  $V_g$  la tension appliquée qui doit être faible.

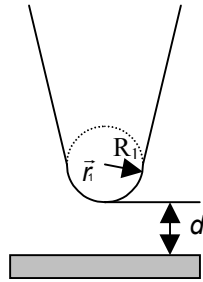


Figure II-10 : représentation d'une pointe STM définie par *Tersoff et Hamann*, la terminaison est sphérique de rayon  $R_1$  et de centre  $\vec{r}_1$ .

L'expression du courant tunnel, toujours dans l'approximation des faibles valeurs de tension  $V_g$ , peut être simplifiée de la manière suivante :

$$I_t(U, d) \cong \rho_2(\vec{r}_1, E_F) V_g \exp[-2\gamma \cdot d]$$

Équation II-45

Comme dans le modèle de *Bardeen*, le courant tunnel dépend exponentiellement de la distance pointe-échantillon et la jonction tunnel est de type ohmique. Les expériences à

courant tunnel constant équivalent à des mesures du **contour de la LDOS** constante au niveau de Fermi et à la position  $\vec{r}_1$  de la pointe.

Il est possible de montrer que seuls les électrons possédant un faible vecteur d'onde  $\vec{k}$  contribuent au courant tunnel. C'est de ce phénomène que provient la très haute résolution latérale.

Dans le cas des surfaces non périodiques, l'image STM résultante sera une moyenne du contour de la densité d'états électroniques. Dans le cas où  $d$  est faible, il se peut néanmoins que les différents états électroniques soient encore distincts et dans ce cas l'image permettra de visualiser une rugosité électronique.

Ce modèle montre aussi que l'information spectroscopique est directement reliée à la densité d'états électroniques de l'échantillon (cf. Équation II-46). Cette dérivée du courant tunnel est donnée pour un rayon de courbure de la pointe ( $R_1$ ) nul (cf. Figure II-10).

$$\frac{dI_t}{dV_g}(V_g) = \frac{-2\pi \cdot e^2}{\hbar} \rho_2(\vec{r}_1, eV)$$

Équation II-46

L'approche de *Tersoff et Hamann* fait l'objet d'approximation lors de la description du courant tunnel. Ce modèle sera adapté si :

- le travail de sortie pointe-échantillon  $\phi$  est très grand devant la différence de déviation entre  $V_0$  (barrière de potentiel unidimensionnelle théorique) et  $V_{\text{réel}}$ .
- on peut négliger les erreurs dues au couplage de la pointe et de l'échantillon dans le cas où  $d$  est faible.
- la tension  $U$  est inférieure au travail de sortie pointe-échantillon  $\phi$ . Dans l'autre cas, on sera en émission de champ et il sera impératif de connaître les fonctions d'onde en présence d'un fort champ électrique.

### iii) Autres modèles

D'autres modèles plus approfondis, permettent de décrire les phénomènes engendrés par l'effet tunnel.

*Sacks et Noguera*<sup>53</sup> prennent en compte les interactions entre la pointe et l'échantillon afin d'expliquer le fort couplage possible entre ces deux électrodes. Dans le calcul de  $I_t$  un coefficient de réflexion intervient. Il est égal à zéro lorsque  $d$  est grand (il s'agit du modèle de *Tersoff et Hamann*). Par contre, plus  $d$  diminue, plus ce coefficient devient important, et non négligeable pour des échantillons présentant une forte densité d'états électroniques.

*Lang*<sup>54-56</sup> base son étude sur l'utilisation d'un modèle de « jellium ». Il s'affranchit de la théorie des perturbations et utilise la théorie de la fonctionnelle de densité, qui permet une définition de la fonction d'onde de la pointe plus exacte que dans le modèle de *Tersoff et Hamann*. Ce modèle est adapté pour les expériences STM à distribution spatiale dans la région intermédiaire entre la pointe et l'échantillon. Il donne des informations sur la rugosité effective de l'échantillon, et reste valable pour des faibles valeurs de  $d$  (fort couplage).

*Garcia et al.*<sup>57, 58</sup> utilisent la diffusion des particules pour modéliser la pointe et l'échantillon par des « jelliums ». Le calcul devient très complexe et plusieurs hypothèses sont faites. On



considère une répétition périodique de la pointe, cette dernière se termine par un atome comportant une orbitale « s ». Grâce aux conditions imposées de continuité des fonctions d'onde au niveau de l'échantillon, on en déduit que le courant tunnel dépend du rayon effectif de la pointe. Trois grandes différences interviennent par rapport au modèle de *Tersoff et Hamann*. Tout d'abord, la décroissance exponentielle est plus importante (un facteur 2,14 au lieu de 2) du fait du maximum de densité de courant obtenu pour des électrons quittant la pointe avec un angle de 22°. Ensuite,  $I_t$  dépend linéairement du rayon effectif (en quadrature pour le modèle de *Tersoff et Hamann*), enfin, on ne peut pas associer  $I_t$  au terme LDOS. Ce modèle n'est pas pertinent pour analyser les résultats de spectroscopie.

La théorie de *Tersoff et Hamann* permet une bonne analyse des images STM, tout en gardant une certaine simplicité. Elle ne sera pas très pertinente lorsque  $I_t$  est important et si on cherche à avoir une résolution trop fine sur notre échantillon (résolution intramoléculaire).

## II.4.c – La résolution spatiale du STM

### i) La résolution verticale

La résolution verticale vient de la dépendance exponentielle décroissante du courant tunnel à travers la barrière de potentiel (cf. Équation II-45). Si on compare des variations de courant autour de la valeur de consigne, le rapport des deux courants tunnel se met sous la forme suivante :

$$\frac{I_{t1}}{I_{t2}} = \exp[-2\gamma \cdot \Delta d] \quad \text{ou} \quad \Delta d = d_1 - d_2$$

Équation II-47

Où  $\Delta d$  est la distance entre deux valeurs d'épaisseur de barrière de potentiel.

Prenons par exemple le cas des métaux usuels, où le travail de sortie est d'environ 4 eV.  $\gamma$  vaut alors environ  $10 \text{ nm}^{-1}$ . Une variation de l'épaisseur de la barrière de potentiel  $\Delta d$  de 0,05 Å, entraîne une variation d'environ 10 % du courant tunnel. Bien évidemment la réciproque est valable. Ainsi une régulation du courant tunnel à 10 % près permet d'avoir une résolution verticale de 0,05 Å.

## ii) La résolution latérale

La résolution latérale ( $\Delta x$ ) est définie comme étant la plus petite distance entre deux points d'une surface qu'on pourra distinguer suivant les axes x et y.

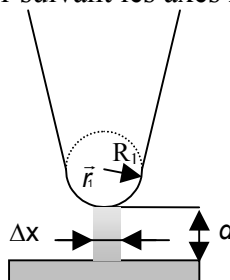


Figure II-11 : résolution latérale ( $\Delta x$ ) du STM dans le modèle de Tersoff et Hamann.

Dans le modèle de Tersoff et Hamann<sup>52</sup>, on peut relier  $\Delta x$  au rayon de courbure de la pointe,  $R_1$ , et à l'épaisseur de la barrière de potentiel,  $d$  :

$$\Delta x = \sqrt{2 \frac{R_1 + d}{\gamma}}$$

Équation II-48

Une simple application numérique<sup>52</sup>, avec comme valeurs typiques  $2\gamma^{-1} \approx 1,6 \text{ \AA}$  et  $R+d \approx 15 \text{ \AA}$ , conduit à une résolution de  $5 \text{ \AA}$ . Garcia et al. aboutissent à une résolution latérale de 4 à 8  $\text{\AA}$  pour des valeurs de  $d \approx 3,5$  à  $4,5 \text{ \AA}$ ,  $I_t \approx 1 \text{ nA}$  et une pointe en tungstène de rayon effectif  $R_{\text{eff}} \approx 3$  à  $10 \text{ \AA}$ .

On remarque que la résolution latérale est indirectement liée à la résolution verticale. En effet, les interactions entre la pointe et l'échantillon sont proportionnelles à  $\exp[-2\gamma d]$ . A fort couplage, Sacks et Noguera<sup>53</sup> ont montré une amélioration de la résolution latérale quand  $d$  augmente.

On constate que les résolutions calculées dans les modèles précédents ne peuvent pas expliquer la résolution atomique pourtant observée sur plusieurs types de surfaces (ex : le HOPG où la distance inter-atomique est de  $2,46 \text{ \AA}$ ). Chen<sup>59</sup> a développé un modèle prenant en compte les électrons de valence de la sous couche « d » des pointes en tungstène, platine-iridium et or. Dans le cas où  $d$  est faible, il a montré que la contribution au courant tunnel des états « d » pouvait être supérieure à celle des états « s ». La conséquence en est l'augmentation de la résolution latérale et verticale.

### II.4.d – La spectroscopie locale par effet tunnel

Le courant tunnel est sensible aux états électroniques au travers desquels se font les transitions qui donnent lieu au passage du courant tunnel. Les méthodes spectroscopiques apportent des renseignements sur la répartition en énergie des états électroniques en un point de la surface. Le principe de cette spectroscopie est de contrôler la variation de la tension

appliquée entre la pointe et la surface étudiée ( $V_g$ ) et d'en relever la dépendance du courant.

Pour effectuer ces relevés, deux méthodes sont possibles.

### **i) La spectroscopie à balayage**

Dans cette partie, on parlera de « Current Imaging Tunnelling Spectroscopy » (CITS). Au cours du balayage de la surface à courant constant, on enregistre une image de courant tunnel,  $I$ , en fonction de  $V_g$ . Le principe est que, pour chaque point de spectroscopie voulu, on gèle la boucle d'asservissement en courant afin de réaliser le relevé  $I(V_g)$ .

Cette méthode possède l'avantage de donner accès à une cartographie 2D des courbes de courant en fonction de la fenêtre d'excursion de la tension. Mais ces enregistrements demandent un temps de manipulation très long qui parfois, est gênant lors de la dérive thermique des échantillons.

La dérivée numérique des courbes de courant donne des renseignements sur la densité d'états électroniques locale, mais on préfère obtenir ces informations par une spectroscopie modulée qui sera plus sensible.

### **ii) La spectroscopie à modulation**

On module  $V_g$  par une faible tension alternative  $\Delta V$ . Il faut que la fréquence de modulation soit supérieure à celle de coupure de la boucle d'asservissement afin qu'elle n'interagisse pas sur la résolution des images topographiques. L'enregistrement de la conductivité différentielle  $\frac{\Delta I}{\Delta V_g}$  s'effectue grâce à une détection synchrone. Le signal mesuré sera l'image de la densité d'états électroniques  $\rho(E)$  à la tension  $V_g$ .

L'avantage de cette technique réside dans le temps mis pour obtenir les informations topographiques et spectroscopiques. En effet, le temps d'enregistrement est le même que celui mis pour réaliser une image topographique. Par contre, on n'a accès à la densité d'états électroniques qu'à une seule énergie.

La combinaison des deux modes de spectroscopies peut s'effectuer au cours d'une même expérience. On aura alors accès à toutes les densités d'états électroniques de l'ensemble des énergies sondées, on parlera de « Scanning Tunnelling Spectroscopy » (STS).

## Bibliographies

- [1] B. Dufour, P. Rannou, P. Fedorko, et al., *Chemistry of Materials* **13**, 4032 (2001).
- [2] A. Miller and E. Abrahams, *Physical Review* **120**, 745 (1960).
- [3] D. Emin, *Physical Review B Condensed Matter* **46**, 9419 (1992).
- [4] P. M. Grant and I. P. Batra, *Journal de Physique Colloque* **44**, 437 (1983).
- [5] D. Emin, *Physical Review Letters* **32**, 303 (1974).
- [6] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, et al., *Physical Review B Condensed Matter* **50**, 5196 (1994).
- [7] L. Zuppiroli and L. Forro, *Physics Letters A* **141**, 181 (1989).
- [8] N. F. Mott, *Journal of Non Crystalline Solids* **1**, 1 (1968).
- [9] N. F. Mott, *Philosophical Magazine* **19**, 835 (1969).
- [10] N. F. Mott, in *Electronic Processes in Non Crystalline Solids*, edited by O. Clarendon Press, 1979).
- [11] A. L. Efros and B. I. Shklovskii, *Journal of Physics C Solid State Physics* **8**, L49 (1975).
- [12] A. L. Efros, *Journal of Physics C Solid State Physics* **9**, 2021 (1976).
- [13] A. L. Efros, Nguyen-Van-Lien and B. I. Shklovskii, *Solid State Communications* **32**, 851 (1979).
- [14] A. Aharony, Y. Zhang and M. P. Sarachik, *Physical Review Letters* **68**, 3900 (1992).
- [15] C. O. Yoon, M. Reghu, D. Moses, et al., *Synthetic Metals* **63**, 47 (1994).
- [16] A. A. Gogolin, *Physics Reports* **86**, 1 (1982).
- [17] S. Alexander, *Physical Review B Condensed Matter* **26**, 2956 (1982).
- [18] J. Kurkijarvi, *Physical Review B Solid State* **8**, 922 (1973).
- [19] E. P. Nakhmedov, V. N. Prigodin and A. N. Samukhin, *Soviet Physics Solid State* **31**, 368 (1989).
- [20] Z. H. Wang, A. Ray, A. G. MacDiarmid, et al., *Physical Review B Condensed Matter* **43**, 5373 (1991).
- [21] P. Sheng and B. Abeles, *Physical Review Letters* **28**, 34 (1972).
- [22] P. Sheng, B. Abeles and Y. Arie, *Physical Review Letters* **31**, 44 (1973).
- [23] P. Sheng and J. Klafter, *Physical Review B Condensed Matter* **27**, 2583 (1983).
- [24] B. Abeles, Ping-Sheng, M. D. Coutts, et al., *Advances in Physics* **24**, 407 (1975).
- [25] V. Ambegaokar, B. I. Halperin and J. S. Langer, *Physical Review B Solid State* **4**, 2612 (1971).
- [26] P. Sheng, *Philosophical Magazine B Physics of Condensed Matter, Electronic, Optical and Magnetic Properties* **65**, 357 (1992).
- [27] P. Sheng, *Physical Review B Condensed Matter* **21**, 2180 (1980).
- [28] A. B. Kaiser, *Physical Review B Condensed Matter* **40**, 2806 (1989).
- [29] A. B. Kaiser, *Synthetic Metals* **45**, 183 (1991).
- [30] A. B. Kaiser, *Reports on Progress in Physics* **64**, 1 (2001).
- [31] A. B. Kaiser, *Advanced Materials* **13**, 927 (2001).
- [32] A. B. Kaiser, G. U. Flanagan, D. M. Stewart, et al., *Synthetic Metals* **117**, 67 (2001).
- [33] A. B. Kaiser and S. C. Graham, *Synthetic Metals* **36**, 367 (1990).
- [34] E. Abragam, *Les Principes du Magnétisme nucléaire*, Paris, 1961).
- [35] J. P. Boucher and M. Nechtschein, *Journal de Physique* **31**, 783 (1970).
- [36] F. Devreux, J. P. Boucher and M. Nechtschein, *Journal de Physique* **35**, 271 (1974).

- [37] J. P. Travers, in *Sciences Physiques* (Université Scientifique, Technique et Médicale et l'Institut National Polytechnique, Grenoble, 1986).
- [38] W. E. Blumberg, *Physical Review* **119**, 79 (1960).
- [39] B. Beau, in *Sciences Physiques* (Université Joseph Fourier - Sciences et Géographie, Grenoble, 1998).
- [40] F. Devreux, in *Sciences Physiques* (Université scientifique et médicale et l'institut national polytechnique, Grenoble, 1979).
- [41] F. Devreux, *Journal of Physics C Solid State Physics* **8**, L132 (1975).
- [42] F. Genoud, (2000).
- [43] J. Frenkel, *Physical Review* **36**, 1604 (1930).
- [44] G. Binning and H. Rohrer, *Helvetica Physica Acta* **55**, 726 (1982).
- [45] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, et al., *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982).
- [46] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, et al., *Applied Physics Letters* **40**, 178 (1982).
- [47] R. Young, J. Ward and F. Scire, *Review of Scientific Instruments* **43**, 999 (1972).
- [48] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Mécanique quantique* (Hermann, Paris, 1980).
- [49] R. Holm and B. Kirschstein, *Z. Tech. Physik* **16**, 488 (1935).
- [50] J. G. Simmons, *Journal of Applied Physics* **34**, 1793 (1963).
- [51] J. Bardeen, *Physical Review Letters* **6**, 57 (1961).
- [52] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Physical Review Letters* **50**, 1998 (1983).
- [53] W. Sacks and C. Noguera, *Physical Review B Condensed Matter* **43**, 11612 (1991).
- [54] N. D. Lang, *Physical Review Letters* **55**, 230 (1985).
- [55] N. D. Lang, *Physical Review B Condensed Matter* **34(8) pt. 2**, 5947 (1986).
- [56] N. D. Lang, *Physical Review Letters* **58**, 45 (1987).
- [57] N. Garcia and F. Flores, *Physica B & C* **127B**, 137 (1984).
- [58] N. Garcia, C. Ocal and F. Flores, *Physical Review Letters* **50**, 2002 (1983).
- [59] C. J. Chen, *Physical Review B Condensed Matter* **42**, 8841 (1990).

# *Chapitre III :*

## Protocoles et techniques de caractérisations, du macroscopique au nanométrie

<b>CHAPITRE III – PROTOCOLES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS, DU MACROSCOPIQUE AU NANOMETRIQUE.....</b>	<b>73</b>
III.1 – A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE .....	73
<i>III.1.a – Mesure de conductivité macroscopique.....</i>	<i>73</i>
i) Préparation des échantillons .....	73
ii) Appareillages.....	74
iii) Protocole de mesures.....	75
<i>III.1.b – Mesure de susceptibilité magnétique : SQUID.....</i>	<i>77</i>
i) Préparation des échantillons .....	78
ii) Appareillages.....	78
iii) Protocole de mesures.....	79
III.2 – A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE .....	80
<i>III.2.a – La résonance magnétique nucléaire : RMN.....</i>	<i>81</i>
i) Préparation des échantillons .....	81
ii) Appareillages.....	82
iii) Protocole de mesure .....	82
<i>III.2.b – La résonance paramagnétique électronique : RPE.....</i>	<i>84</i>
i) Préparation des échantillons .....	84
ii) Appareillages.....	85
iii) Protocole de mesure .....	86
III.3 – A L'ECHELLE NANOMETRIQUE .....	88
<i>III.3.a – La microscopie à effet tunnel : STM.....</i>	<i>88</i>
i) Préparation des échantillons .....	88
ii) Appareillages.....	89
iii) Protocole de mesure .....	90
BIBLIOGRAPHIES .....	92

## **Chapitre III – Protocoles et techniques de caractérisations, du macroscopique au nanométrique**

### **III.1 – A l'échelle macroscopique**

Par les techniques de caractérisations macroscopiques, on a accès à des grandeurs physiques moyennées sur l'ensemble de l'échantillon sondé. Les mesures réalisées avec ces techniques permettent de déterminer les propriétés électroniques globales de nos échantillons. A cette échelle les études ont été menées sur un polymère conducteur, la polyaniline (PANI), et un de ses composés modèles, le tétramère d'aniline (4 EB) tous deux dopés HCl à environ 50 %.

#### **III.1.a – Mesure de conductivité macroscopique**

Dans l'objectif de relier les propriétés électroniques macroscopiques à la structure, la mesure de conductivité macroscopique ( $\sigma_{\text{macro}}$ ) en fonction de la température peut apporter des éléments intéressants.

De ces données de nature macroscopique, une estimation de paramètres physiques plus locaux peut être déduite au travers de différents modèles d'interprétations. Ainsi, la détermination de la longueur de délocalisation des porteurs de charge dans le polymère et dans le tétramère, apporte des indications sur l'influence de la longueur des chaînes sur la conductivité.

#### **i) Préparation des échantillons**

Les échantillons de PANI-HCl et de 4EB-HCl sous forme de poudre, sont pressés de façon à obtenir des pastilles de 13 mm de diamètre. L'échantillon a été soumis à une force de 3,5 tonnes (équivalent à une pression d'environ  $2,5 \text{ tonnes.cm}^{-1}$ ), maintenue constante pendant 20 minutes. Les épaisseurs des pastilles obtenues sont respectivement  $414 \mu\text{m}$  pour la PANI-HCl et  $580 \mu\text{m}$  pour le 4EB-HCl. Afin d'adapter nos échantillons à la géométrie du système de mesure, il a fallu les découper en lamelles de 5 mm de large et de 13 mm de long (*cf.* Figure III-1-B). Quatre pistes d'or sont déposées sur les lamelles par évaporation sous vide à travers un masque afin de diminuer les résistances de contacts entre l'échantillon et le circuit imprimé de la canne de mesure.

Avant chaque expérience, les échantillons sont pompés sous vide toute la nuit pour limiter les phénomènes liés à la présence de molécules d'eau adsorbées.

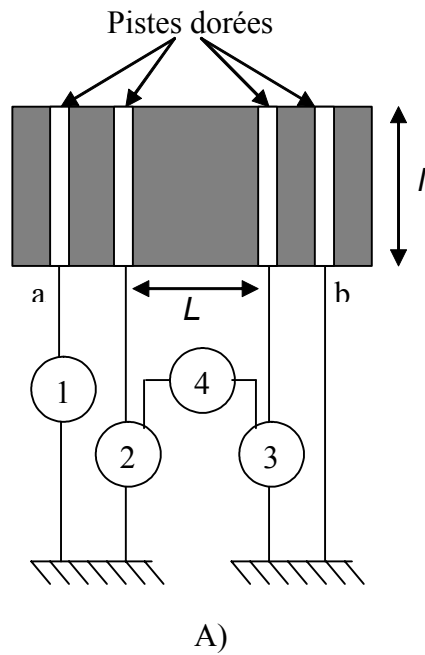


## ii) Appareillages

La dépendance thermique de  $\sigma_{\text{macro}}$  est mesurée par la technique des « quatre contacts alignés » décrite par *Valdes*<sup>1</sup>, afin de s'affranchir des problèmes de résistances des fils de mesures et des résistances de contacts pouvant être gênants dans le cas des échantillons très conducteurs.

La volonté de concevoir un système adapté à la mesure d'une large gamme de résistances ( $R$ ) ne permet pas l'utilisation d'un montage « classique » à base de simples voltmètres. En effet, la valeur de la résistance de nos échantillons peut atteindre l'ordre de grandeur de l'impédance d'entrée d'un voltmètre standard ( $10^9$ - $10^{10} \Omega$ ). Pour supprimer cet inconvénient, on utilise un montage incluant des électromètres (impédance d'entrée de l'ordre de  $10^{14} \Omega$ ). L'image (A) de la Figure III-1 représente le montage expérimental et l'emplacement des appareils de mesures. Les connexions des électromètres et de la source de courant de l'échantillon sont assurées par des câbles triaxiaux. Le conducteur intermédiaire est utilisé comme une garde dont le potentiel est maintenu égal à celui du conducteur central par la source de courant de l'électromètre. Ce montage permet de réduire les effets capacitifs des câbles de mesures (amélioration de la constante de temps de mesure) et de diminuer les courants de fuite.

1. Nous imposons sur les contacts extérieurs de l'échantillon un courant par l'intermédiaire d'une source de courant Keithley 220 programmable. Un point « chaud », a, et un point « froid », b, apparaissent sur l'échantillon.
2. La mesure de la tension entre les deux contacts intérieurs s'effectue en deux temps. Dans un premier temps, une prise de différence de potentiel indépendante est effectuée, pour chaque contact, par rapport au point « froid » de l'échantillon par les électromètres Keithley 6512. Dans un second temps, la différence des potentiels mesurés par les deux électromètres Keithley 6512 est réalisée par le Keithley 197 à partir des sorties analogiques des Keithley 6512. On obtient une tension entre les deux contacts internes distants de  $L$ .



1. Source de courant Keithley 220
2. Mesure de tension Keithley 6512
3. Mesure de tension Keithley 6512
4. Différence entre 3 et 2 : Keithley 197
- a. Point « chaud »
- b. Point « froid »

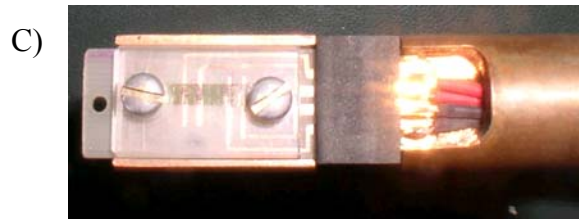
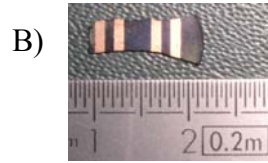


Figure III-1 : A) représentation schématique du principe de mesure de la conductivité macroscopique ; B) photographie d'un échantillon (PANI-HCl) ; C) photographie de la tête de mesure.

Un cryostat Oxford 1200 à flux continu est utilisé pour réaliser les mesures de  $\sigma_{\text{macro}}$  en fonction de la température. La prise de température s'effectue par une sonde de Rhodium-Fer située au plus près de l'échantillon (afin de minimiser les incertitudes de mesures), et insérée dans une importante masse de laiton afin de thermaliser le système. L'information est transmise à un contrôleur ITC 503 assisté par ordinateur qui assure la régulation de température. Ce dispositif permet des mesures de conductivité de 4 à 320 K. Pour des raisons liées à nos échantillons (perte du contact, ...), nous n'avons pas pu effectuer de mesures en dessous de 50 K pour le polymère et en dessous de 80 K pour le tétramère.

### iii) Protocole de mesures

Lorsque la tension  $U$  est connue précisément en fonction du courant  $I$  appliqué, on détermine facilement la résistance  $R$  de l'échantillon entre les deux contacts internes, par :

$$R = \frac{U}{I}$$

Équation III-1

Par ailleurs, compte tenu de la géométrie de l'échantillon, nous avons :

$$R = \frac{\rho \cdot L}{e \cdot l}$$

Équation III-2

Où  $\rho$  est la résistivité du matériau,  $L$  la longueur entre les deux électrodes internes ( $L = 3,5$  mm),  $l$  la largeur de l'échantillon ( $l = 5$  mm) et  $e$  son épaisseur.

$\sigma_{\text{macro}}$ , n'est rien d'autre que l'inverse de la résistivité  $\rho$ . Dans le cas d'une géométrie lamellaire, elle s'écrit :

$$\sigma_{\text{macro}} = \frac{L}{e \cdot l} \cdot \frac{l}{U}$$

Équation III-3

$\sigma_{\text{macro}}$  est exprimé en siemens par centimètre [S/cm].

Une fois l'échantillon préparé et introduit dans le cryostat, un programme informatique sous Labview (développé au laboratoire) permet de réaliser les mesures automatiquement. Ce programme prend en compte certains aspects physiques validant les mesures de conductivité :

- il contrôle la stabilité de la température avant chaque enregistrement de la conductivité.
- il prend en compte les variations de la résistivité des échantillons et modifie la valeur du courant injecté afin d'obtenir toujours la même gamme de tension mesurée (de l'ordre du mV).
- il vérifie la validité de la loi d'ohm  $U = RI$ , ce qui permet de contrôler les problèmes d'échauffement éventuelle dans un échantillon purement résistif (pertes par effet Joule).
- il effectue les relevés de tensions pour des valeurs de courant positives et négatives afin de s'affranchir d'une possibilité de décalage du zéro de tension et d'éventuels effets thermoélectriques.
- il réalise plusieurs relevés de conductivité dont il fait la moyenne pour minimiser les incertitudes.

Les sources d'incertitudes viennent de :

- la prise de température au niveau de l'échantillon. Malgré une sonde au plus près de l'échantillon, il peut subsister un décalage entre la température réelle et celle mesurée.

- la géométrie de l'échantillon. Lors de nos calculs de conductivité, on estime notre système comme une lamelle de longueur  $L$  et de largeur  $l$ , or la Figure III-1-B montre qu'elle présente certaines irrégularités. Néanmoins, la géométrie étant indépendante de la température, on peut considérer que la variation thermique relative de la conductivité est correctement mesurée. Pour la « recalculer » en absolue, il suffit d'effectuer une mesure de la conductivité à température ambiante dans une géométrie mieux contrôlée.
- l'incertitude liée aux appareils de mesures est considérée comme négligeable.

Au vu de toutes ces sources potentielles d'incertitudes, les résultats sont estimés corrects à 10 % près. Encore une fois, la variation thermique relative comporte une incertitude nettement plus faible.

### **III.1.b – Mesure de susceptibilité magnétique : SQUID**

La mesure de la susceptibilité totale,  $\chi_{total}$ , de nos échantillons est effectuée par un susceptomètre SQUID (Superconducting QUantum Interferences Devices). En revenant à la définition de base, elle s'écrit sous la forme :

$$\chi_{total} = \frac{\vec{M}}{\vec{H}}$$

Équation III-4

Où  $\vec{M}$  est l'aimantation de l'échantillon et  $\vec{H}$  le champ magnétique où est situé l'échantillon. De ces relevés, il en sera extrait le nombre de porteurs de spin créés lors du dopage de nos échantillons, ainsi que sa dépendance thermique.

## i) Préparation des échantillons

La poudre de PANI-HCl (ou 4EB-HCl) est placée dans un porte échantillon (conteneur) en aluminium. Afin d'effectuer des mesures quantitatives du nombre de porteurs de spin, il faut peser la poudre avec précision. Malgré une très grande sensibilité du système de mesure, on utilise des masses importantes dans un souci de réduire au maximum les incertitudes liées à la pesée (environ 13 mg pour la PANI-HCl et 28 mg pour le 4EB-HCl). Avant de procéder aux mesures de susceptibilité, l'échantillon subit un léger pompage primaire.

## ii) Appareillages

La Figure III-2 présente le schéma de principe d'un magnétomètre à SQUID (Quantum Design ou S.H.E. Corporation). Le champ magnétique statique  $\vec{H}$  est produit par un aimant supraconducteur (J). On impose à l'échantillon (A) un mouvement de cycle alternatifs de part et d'autre des bobines de détection (H). Ces deux bobines, à une seule spire, sont montées en sens opposé pour s'affranchir du problème lié à une éventuelle dérive du zéro.

La variation de flux ( $\Delta\phi$ ) engendrée par l'échantillon induit une variation de courant

$$I = \frac{\Delta\phi}{L} \text{ (où } L \text{ est l'inductance du circuit). Cette dernière, une fois détectée, sera transmise}$$

à l'électronique de contrôle par le biais d'un système composé d'une bobine et d'un circuit présentant une jonction Josephson.

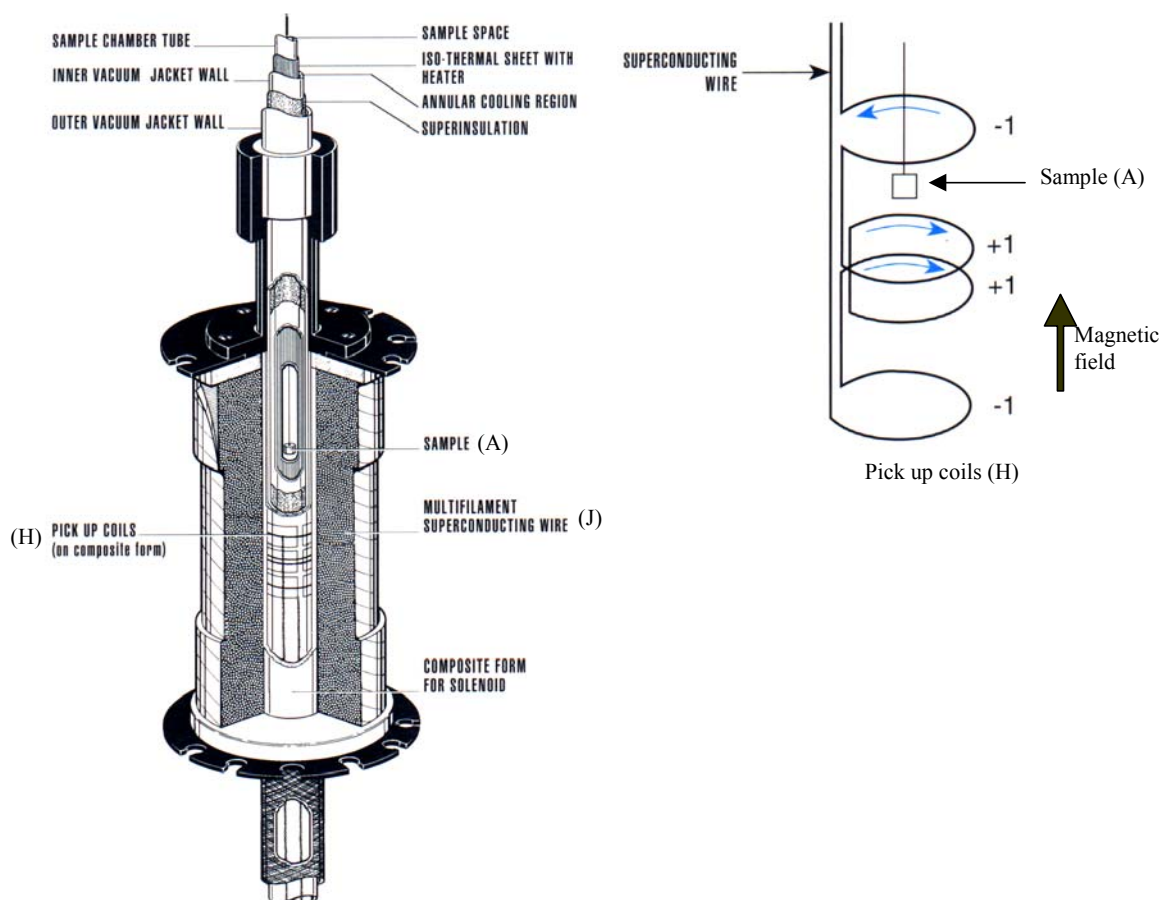


Figure III-2 : schéma de principe d'un SQUID.

### **iii) Protocole de mesures**

De cette mesure de courant, il est déduit l'aimantation magnétique totale de l'échantillon. La susceptibilité totale est égale à :

$$\chi_{total} = \frac{SS_t - SS_{pe}}{H} \cdot \frac{M}{m}$$

Équation III-5

où  $SS_t$  est le signal de sortie total mesuré (en présence de l'échantillon),  $SS_{pe}$  le signal du porte échantillon vide,  $H$  le champ magnétique statique,  $m$  la masse de l'échantillon, et  $M$  la masse molaire du composé mesuré.

La susceptibilité totale ( $\chi_{total}$ ) de nos échantillons est composée d'une composante paramagnétique ( $\chi_{para}$ ) et d'une composante diamagnétique ( $\chi_{dia}$ ) :

$$\chi_{total} = \chi_{para} + \chi_{dia}$$

Équation III-6

Le diamagnétisme est une grandeur dépendante du nombre et de la nature des atomes ( $n$ ), du nombre et de la nature des liaisons chimiques, et du rayon des orbites électroniques. Il est considéré comme une grandeur approximativement additive. A chaque atome ou ion correspond une valeur  $\chi_i$  qui représente sa contribution au diamagnétisme total. De plus, la nature des liaisons chimiques influence la géométrie des orbitales, et il faut alors introduire des corrections de constitution (ou incréments)  $\lambda$  pour en tenir compte. La formule de la susceptibilité diamagnétique totale s'écrit :

$$\chi_{dia} = \sum_{i=1}^{i=n} n_i \chi_i + \sum_j n_j \lambda_j$$

Équation III-7

Où les constantes  $\chi_i$  et  $\lambda_j$  sont tirées des tables de Pascal. Ici, il est nécessaire de connaître avec précision la composition de nos deux échantillons.

- L'incertitude liée à l'estimation du diamagnétisme provient de la précision des analyses élémentaires et de la précision des valeurs issues des tables de Pascal. Sachant que l'on peut trouver des valeurs différentes dans la littérature, ces estimations sont considérées à 10 ou 15 % près.
- Les incertitudes de mesure de  $SS_t$ ,  $SS_{pe}$  et du champ magnétique sont très faibles. En effet, l'incertitude relative est estimée entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$ . Elle sera donc négligée.
- L'incertitude liée à la pesée est estimée à environ 0,02 mg. L'incertitude relative, par rapport à la masse de nos échantillons, est alors de 0,2 % environ.

Dans les expériences que nous avons effectuées en fonction de la température, le champ magnétique statique  $\vec{H}$  est fixé à 3 Teslas. Il a été montré qu'en dessous de 1 Tesla, la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique n'est pas toujours linéaire, ce qui rend l'Équation III-4 inapplicable. Des mesures effectuées dans de telles conditions conduisent à des valeurs très surestimées de la susceptibilité<sup>2</sup>.

## III.2 – A l'échelle microscopique

La dynamique de spin renseigne sur les mouvements des porteurs de spin présents dans les échantillons, à l'échelle de quelques dizaines (voir centaines) de nanomètres. Dans le cas où

les porteurs de spin sont les porteurs de charge, cette technique apporte des informations sur la dynamique de charge à l'échelle microscopique.

Deux techniques de résonance ont été utilisées pour caractériser nos échantillons de polymères conducteurs. La première est basée sur la relaxation de l'aimantation des spins nucléaires fixes induite par le mouvement des spins électroniques, c'est le cas de la RMN. La deuxième étudie directement les spins électroniques et leur déplacement, c'est le cas de la RPE.

### III.2.a – La résonance magnétique nucléaire : RMN

Dans cette méthode, on utilise les spins nucléaires comme des sondes afin d'avoir des informations sur le mouvement des porteurs de spin électronique. Le principe est de mesurer le temps de relaxation spin-réseau ( $T_1$ ) en fonction de la fréquence. De cette variation caractéristique, il sera extrait un taux de diffusion parallèle et perpendiculaire (par rapport aux chaînes) des spins électroniques.

#### i) Préparation des échantillons

Les échantillons de PANI-HCl et de 4EB-HCl, sous forme de poudre, sont placés dans un porte échantillon. Deux cas de figures se présentent :

Les mesures à basse fréquence ( $F < 100$  MHz) : le porte échantillon est un tube en verre de diamètre 5 mm (cf. Figure III-3). Une forte quantité de matière est nécessaire car, la technique est peu sensible. Les masses utilisées sont respectivement 80,2 mg de poudre de PANI-HCl et de 136,6 mg de poudre de 4EB-HCl. Afin d'éviter toute modification du processus de relaxation due à la présence de molécules d'eau adsorbées, les échantillons ont été pompés sous vide secondaire ( $10^{-6}$  mbar) pendant une semaine.

Les mesures à haute fréquence ( $F > 100$  MHz) : le porte échantillon est un cylindre en téflon de diamètre 4,7 mm (cf. Figure III-3). Dans ce cas, le rapport signal sur bruit est grand, la quantité nécessaire pour réaliser les expériences est moins importante. Les masses utilisées sont respectivement de 36 mg de PANI-HCl et de 73,6 mg de poudre de 4EB-HCl. Pour des raisons expérimentales, les échantillons ne pourront subir qu'un pompage primaire avant les expériences.

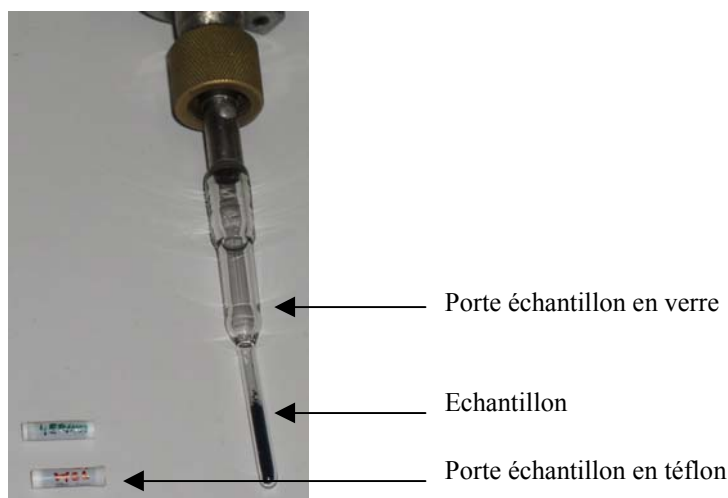




Figure III-3 : porte échantillon utilisés dans les expériences de RMN.

## ii) Appareillages

Les mesures sont effectuées à des fréquences comprises entre 10 et 500 MHz. Pour ce faire, il faut coupler le spectromètre RMN Bruker MSL 500 à un électro-aimant résistif (pour les fréquences inférieures à 100 MHz) ou à un aimant supraconducteur Oxford (pour les fréquences comprises entre 100 et 500 MHz). Précisons que le MSL 500 utilisé n'est pas standard. Les parties analogiques et numériques ont été modifiées par le constructeur afin de répondre au cahier des charges imposant la possibilité de mesure à une fréquence quelconque entre 7 et 500 MHz.

Les paramètres (champ magnétique et la fréquence) assurant les conditions de résonance, seront reliés par la loi  $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$ . On commencera par l'ajustement du circuit RLC placé dans l'entrefer de l'électro-aimant (ou de l'aimant supraconducteur), qui sert à la fois à l'émission des impulsions radiofréquences et à la réception du signal venant de l'échantillon. Le réglage des capacités et des inductances permet de choisir la fréquence de résonance et d'adapter l'impédance de ce circuit à une valeur proche de 50 Ohm. Les valeurs des résistances influent sur le facteur d'amortissement du circuit et par conséquent sur le temps « mort » à la réception créé après une impulsion électromagnétique. L'échantillon est placé au centre de l'inductance.

En présence d'un champ magnétique statique, l'application d'une impulsion électromagnétique (champ radiofréquence à la fréquence de résonance) modifie l'orientation de l'aimantation nucléaire et engendre un phénomène de précession de l'aimantation (*cf.* Chapitre II). Cette impulsion est réalisée à partir de l'onde monochromatique délivrée par un synthétiseur de fréquences, par un modulateur piloté par l'ordinateur de contrôle. Elle est amplifiée par deux amplis large bande de forte puissance ( $> 1$  kW) et acheminée au circuit résonant par le biais d'un « té magique Bruker » qui sépare le signal d'émission de celui de réception. Bien que la puissance crête soit élevée, la quantité d'énergie délivrée au niveau de l'échantillon reste faible (quelques millijoules) car le temps de l'impulsion est très court (quelques microsecondes).

Après la fin d'une simple impulsion, le phénomène de précession dans l'échantillon induit une f.e.m dans le circuit résonant (le même qui sert à l'émission). Le signal est dirigé vers le « té magique » puis préamplifié. De là, il est acheminé vers le récepteur où il est de nouveau amplifié et démodulé par une détection synchrone sur deux canaux en quadrature de phase afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, et de séparer les fréquences plus élevées et plus faibles que la fréquence de résonance. Le signal détecté n'est autre que la précession libre ou FID (*cf.* chapitre II) dont l'enveloppe est caractérisée par le temps de relaxation transverse,  $T_2$ .

## iii) Protocole de mesure

La philosophie est d'écarter le système de sa position d'équilibre thermodynamique par une première impulsion. Après un temps variable, la seconde impulsion vient « sonder » l'état du système.

Pour accéder au temps de relaxation longitudinal,  $T_1$ , une séquence d'impulsions  $\pi - \tau - \pi/2$  est utilisée. Cette séquence est schématisée sur la Figure III-4.

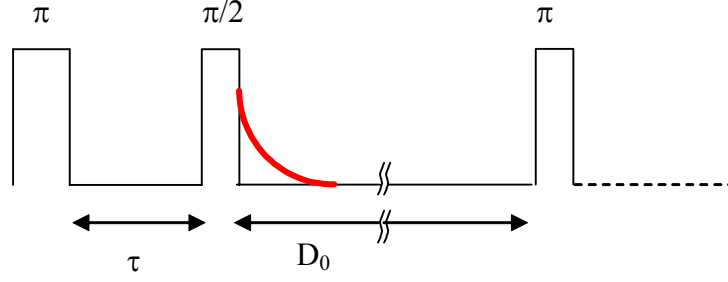


Figure III-4 : séquence d'impulsions utilisée pour la mesure de  $T_1$ .

L'impulsion  $\pi$  : elle a pour effet de retourner d'un angle de  $180^\circ$ , l'orientation de l'aimantation.

Le temps  $\tau$  : c'est le temps variable, pendant lequel on laisse l'aimantation entreprendre son retour à l'équilibre sous l'effet des processus de relaxation longitudinal. La valeur de l'aimantation  $\vec{M}$  suivant l'axe  $\vec{u}_z$ ,  $M_z(\tau)$  dépend du temps d'attente  $\tau$ . La variation de  $M_z(\tau)$  en fonction de  $\tau$  caractérise le temps de relaxation  $T_1$ .

L'impulsion  $\pi/2$  : la dernière impulsion a pour but de basculer l'aimantation  $M_z(\tau)$  suivant l'axe  $\vec{u}_x$ , dans le plan  $\vec{u}_x$  et  $\vec{u}_y$  afin d'en permettre la « lecture ».

Concrètement le retour à l'équilibre de  $M_z(\tau)$  est enregistré pour différentes valeurs de  $\tau$ . Le signal mesuré (FID) est digitalisé puis intégré sur une plage temporelle fixée par l'utilisateur. La valeur obtenue est proportionnelle à la composante longitudinale de la relaxation. En supposant que la relaxation de  $M_z(\tau)$  est exponentielle, le relevé de la FID et son traitement numérique par différentes valeurs de  $\tau$  permet d'en extraire  $T_1$  par la relation suivante.

$$M_z(\tau) = M_0 \left[ 1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right]$$

Équation III-8

Afin de réduire les erreurs venant de certaines imperfections des voies de réception et de traitement des données, on enregistre le signal FID provenant d'un pulse  $\pi/2$  seul (ce signal définit l'aimantation à l'équilibre  $M_0$ ) qu'on soustrait point par point à celui enregistré après la séquence  $\pi - \tau - \pi/2$ . On obtient alors  $M(\tau)$ .

$$M(\tau) = M_0 - M_z(\tau) = 2M_0 \cdot \exp\left[-\frac{\tau}{T_1}\right]$$

Équation III-9

Le rapport signal sur bruit est amélioré en effectuant l'expérience  $N_E$  fois ( $N_E$  grand aux faibles fréquences). Plus  $N_E$  est grand, plus la durée nécessaire à la mesure est grande. Dans certains cas, elle pourra atteindre plusieurs jours.

Les caractéristiques générales lors des enregistrements sont les suivantes :

- durée de la séquence d'acquisition du signal  $\pi$ - $\tau$ - $\pi/2$ -D0  $> 7 T_1$  afin de laisser le système retrouver son équilibre thermodynamique avant chaque acquisition.
- durée des pulses d'impulsions  $\pi/2$  (D1) : de 0,8 à 8  $\mu$ s.
- temps mort avant l'acquisition du signal (D3) : de 4 à 25  $\mu$ s.
- temps d'attente  $\tau$  compris entre 0 et  $T_1/2$  (procédure gérée par l'utilisateur).

Les sources d'incertitudes sont multiples et difficilement quantifiables. Elles peuvent provenir de l'appareillage, notamment de :

- la phase de l'impulsion radiofréquence.
- la digitalisation du signal FID lors de sa réception.
- la dérive des appareils lorsque les expériences durent plusieurs jours. En effet, la température modifie légèrement les réglages.
- l'instabilité du champ magnétique (notamment de la sonde à effet Hall permettant la régulation).

Elles peuvent être d'origine physique et venir de l'échantillon, en effet :

- le temps de relaxation nucléaire spin-réseau est déterminé par l'application d'une fonction exponentielle décroissante. Or, il se peut que la relaxation ne le soit pas strictement, ce qui crée ainsi une source d'incertitude.
- comme dans le cas des incertitudes liées à l'appareillage, la dérive de la température peut faire varier  $T_1$ , lorsque les temps d'accumulation sont longs.

L'incertitude sur les valeurs de  $T_1$  est estimée comprise entre 5 % et 15 % lorsque l'on va des hautes fréquences ( $> 200$  MHz) aux basses fréquences ( $< 50$  MHz).

### **III.2.b – La résonance paramagnétique électronique : RPE**

Par RPE, les porteurs de spin (polarons) sont directement sondés. On a accès au nombre de polarons présents dans l'échantillon, au comportement de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température et, par la largeur de raie, à une information qualitative sur la dynamique des porteurs de spin, notamment à travers les effets liés à l'adsorption d'oxygène.

#### **i) Préparation des échantillons**

Les échantillons de PANI-HCl et de 4EB-HCl sont placés dans un porte échantillon en quartz de diamètre 5 mm. La RPE est une méthode extrêmement sensible. La quantité d'échantillon nécessaire est très faible (cas des échantillons relativement conducteurs), de l'ordre de 1 mg. Pour des masses (et donc pour des volumes) plus importantes, un phénomène d'effet de peau qui empêche la pénétration du champ hyperfréquence peut apparaître, qui se traduit par l'apparition d'une raie de résonance asymétrique (étude théorique de Dyson 1955). Dans ce

cas, l'intensité du signal n'est plus proportionnelle au nombre réel de polarons et celui-ci est sous estimé.

Avant chaque expérience, les échantillons ont été pompés sous vide secondaire pendant un temps supérieur à douze heures.

Les mesures sous pression d'oxygène : après pompage, l'introduction d'oxygène est réalisée. Avant l'injection dans le porte échantillon, l'oxygène est filtré dans une colonne de silicagel et de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) afin qu'il soit le plus déshydraté possible.

Les mesures à températures variables : une fois le vide effectué sur l'échantillon, une légère pression d'hélium (ou d'oxygène) est introduite afin de permettre le transfert thermique entre l'échantillon et le porte échantillon à l'intérieur du cryostat lors de l'expérience.

## **ii) Appareillages**

Le porte échantillon est placé au centre (à l'avant) d'une double cavité résonante qui est elle-même située dans l'entrefer d'un électroaimant générant un champ magnétique statique d'environ 0,34 T. Le champ magnétique hyperfréquence (fréquence = 9,7 GHz) est généré par un ER042 MRH de chez Bruker. L'onde est acheminée jusqu'à la cavité par un guide d'onde.

Pour les mesures à température variable, on utilise un cryostat Oxford Instrument à flux continu d'hélium placé dans la cavité avant. En faisant varier le débit d'hélium et la puissance de chauffage, des mesures comprises entre 4 et 320 K sont réalisées. La température de l'échantillon est mesurée par un thermocouple en Or/Fer-Chromel (fil de diamètre 0,08 mm). Le contrôle et la régulation de la température sont effectués par un contrôleur ITC4 Oxford pilotée par ordinateur.

### iii) Protocole de mesure

Tout commence par l'accord de la double cavité. Après l'application d'une puissance dans la cavité, on s'efforce, par le biais des réglages, à ce que l'échantillon absorbe entièrement la puissance appliquée. Lors du balayage en champ et au passage de la résonance, l'accord de la double cavité est modifié, le système de détection vient mesurer cette modification, qui est l'image de la dérivée de la raie d'absorption. La condition de résonance est exprimée par la relation :

$$h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot H$$

Équation III-10

Où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence de Larmor électronique,  $g$  le facteur de Landé (2,0032 pour l'électron libre),  $\mu_B$  le magnéton de Bohr et  $H$  le champ magnétique statique. Les caractéristiques générales lors des enregistrements sont les suivantes :

- champ magnétique statique :  $\sim 0,34$  T
- fréquence du champ de l'onde hyperfréquence :  $\sim 9,7$  GHz
- balayage du champ magnétique statique : de  $8 \cdot 10^{-3}$  à 0,1 T
- puissance de l'onde hyperfréquence : de 0,2 à 200 mW
- nombre d'accumulation du signal : 1 à 10

D'après l'Équation III-10, nous avons deux paramètres ajustables,  $\nu$  et  $H$ , qui permettent de réaliser une excursion autour de la résonance. Pour des raisons expérimentales, il sera plus facile de faire varier le champ magnétique et de garder la fréquence de l'onde hyperfréquence fixe.

Le signal mesuré expérimentalement en RPE est la dérivée de la raie d'absorption. Pour ce faire, le balayage (lent) du champ magnétique statique est modulé par un champ magnétique de 0,1 à 0,3 Gauss et de fréquence 100 kHz. Ce champ magnétique permet ainsi l'enregistrement de la dérivée de la raie d'absorption.

L'information tirée du signal de la dérivée de la raie d'absorption RPE, sera essentiellement la largeur de raie pic-pic ( $L_{rpp}$ ). Par intégration numérique de la dérivée mesurée expérimentalement, nous obtenons la raie d'absorption qui correspond à la partie imaginaire de la susceptibilité complexe ( $\chi''$ ). De cette dernière, on peut déduire la largeur de raie à mi hauteur ( $L_{rmh}$ ). Par une nouvelle intégration de  $\chi''$  ce qui revient à calculer l'aire sous la courbe  $\chi''$  ( $Int$ ), nous accèderons à une grandeur proportionnelle au nombre de porteurs de spin ( $C$ ) présent dans l'échantillon. Pour être rigoureux, on ne peut parler de nombre de spins que si la susceptibilité vérifie la loi de Curie. Dans le cas contraire, il ne s'agit que d'exprimer la susceptibilité en nombre équivalent de spins qui suivrait la loi de Curie (*cf.* Chapitre II).

L'intérêt de la double cavité vient de la possibilité de faire des études quantitatives sur les échantillons. Les valeurs des susceptibilités mesurées après double intégration du signal RPE obtenu sur les échantillons, sont quantitativement comparées aux valeurs mesurées dans les mêmes conditions expérimentales sur un échantillon témoin (« strong pitch » de chez Bruker) dont le nombre de spins ( $C_{pitch} = 5,8 \cdot 10^{15}$  spins) est connu exactement. L'expression du nombre de porteurs de spin de nos échantillons s'écrit alors :

$$C_{ech} = \frac{Int_{ech}}{Int_{pitch}} \cdot C_{pitch} \cdot \frac{M}{m}$$

Équation III-11

Où  $C_{ech}$  est la concentration de porteurs de spin « équivalent Curie » pour quatre cycles aniline (tétramère ou polymère),  $Int_{ech}$  (ou  $Int_{pitch}$ ) est l'aire sous la courbe de double intégration du signal RPE de l'échantillon (ou pitch).  $M$  est la masse molaire d'un tétramère ou quatre cycles aniline pour le polymère.  $m$  est la masse de l'échantillon sondée par RPE.

Les sources d'incertitudes proviennent :

- de la mesure de la masse de l'échantillon. En effet, la quantité d'échantillon étudiée étant faible, l'incertitude est estimée à environ 15 %.
- du centrage de l'échantillon dans la cavité qui est un paramètre très important. Un éventuel décentrage conduit à des sous estimations de  $C_{ech}$  du fait que l'échantillon n'est pas placé à l'endroit où l'amplitude de l'onde hyperfréquence est maximale.
- de la mesure de température. Celle-ci sera non négligeable à basse température.

Les signaux RPE ont été accumulés plusieurs fois lors d'une expérience afin d'augmenter le rapport signal sur bruit. De plus, les expériences ont été multipliées afin de diminuer le risque d'erreur. Malgré cela, le nombre de polarons est estimé avec une incertitude de mesure de 20 % environ.

### **III.3 – A l'échelle nanométrique**

#### **III.3.a – La microscopie à effet tunnel : STM**

Afin d'étudier la structure des polymères conjugués à l'échelle du nanomètre, nous avons fait appel à la microscopie à effet tunnel (STM). Dans le cadre de ma thèse, nos efforts se sont concentrés, sur les systèmes modèles de semi-conducteurs organiques, largement utilisés pour la réalisation de transistors à effet de champ organiques<sup>3</sup>.

##### **i) Préparation des échantillons**

Les échantillons, sondés par microscopie à effet tunnel, sont des dérivés de la famille des poly(3-alkylthiophènes) (P3ATs). Nous avons étudié le poly(3-héxylthiophène) régio-régulier (P3HT) à plus de 99% et le poly(3-dodécylthiophène) (P3DDT) où la régio-régularité est supérieure à 98,5%. Les deux produits sont commercialisés par la société Aldrich.

La solution mère : 1,24 mg de P3HT (ou P3DDT) est dissout dans une solution de 10 ml de chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ), ce qui représente une concentration d'environ  $123 \cdot 10^{-6}$  g/ml. La couleur jaune pâle de notre solution réside dans le fait que les fortes masses (longues chaînes) ne sont pas solubilisées à température ambiante. Afin de dissoudre la totalité des chaînes, la solution est alors chauffée à l'aide d'un « hot-gun » en faisant attention à ne pas évaporer le  $\text{CHCl}_3$ . Lorsque le polymère est entièrement dissous, la solution prend une couleur orange vif qu'elle gardera même après que la température de la solution soit redescendue à la température ambiante. Afin de stocker l'échantillon dans les meilleures conditions, on le protège de la lumière car il possède de légères propriétés photosensibles.

La solution 1/50 : on prélève 0,2 ml de la solution mère qu'on mélange avec 9,8 ml de  $\text{CHCl}_3$ . La couleur de la solution devient jaunâtre. Les conditions de stockage sont les mêmes que celles de la solution mère.

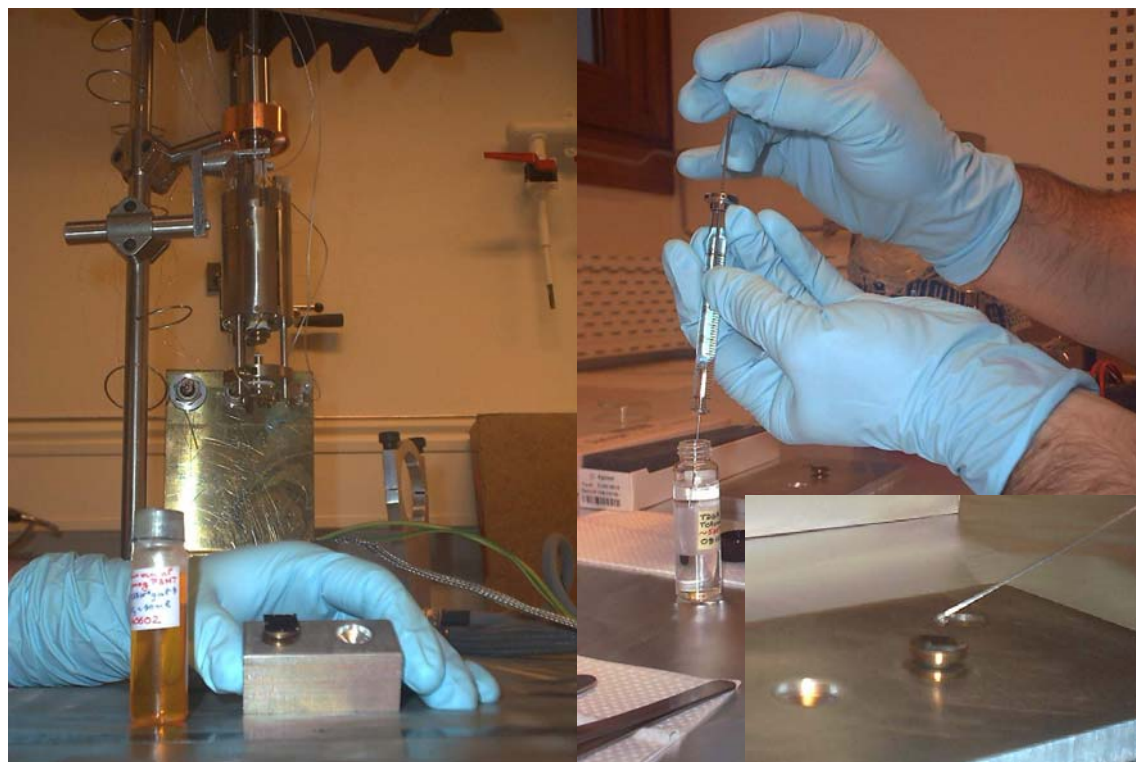


Figure III-5 : solution mère de P3HT et technique de dépôt sur le substrat de HOPG.

Le dépôt de la solution sur le substrat de graphite (HOPG) s'effectue par une micro-seringue. Elle permet de déposer des gouttes de  $5\text{ }\mu\text{l}$  ( $\pm 0,5\text{ }\mu\text{l}$  par goutte). Lors des expériences, les quantités déposées sont comprises entre 5 et 20  $\mu\text{l}$ . L'évaporation du solvant  $\text{CHCl}_3$  s'effectue à l'air ambiant et dure quelques secondes.

## ii) Appareillages

Un substrat de graphite (HOPG), de grade ZYH, est utilisé. Il se clive facilement et est peu réactif à l'air ambiant. De surcroît, il possède une très bonne stabilité jusqu'à environ 850 K, de bonnes propriétés électriques, présente peu de défauts en surface et son orientation cristalline est bonne. Sa structure cristallographique est hexagonale de pas  $2,46\text{ }\text{\AA}$ . La hauteur d'une maille aussi appelée marche atomique est de  $6,7\text{ }\text{\AA}$ . Il est possible de retrouver sur la surface du substrat des demi-marches ou des hauteurs correspondantes à une marche et demie. Cette connaissance des distances permettra de calibrer les tubes piézoélectriques qui contrôlent le déplacement relatif de la pointe par rapport à l'échantillon.

Les pointes utilisées sont en tungstène (W), elles ont été réalisées mécaniquement ou électrochimiquement dans une solution de KOH 1M.

Lors de la réalisation des images, le principe du STM utilisé est de maintenir un courant constant (ou une hauteur constante). Le courant mesuré entre la pointe et l'échantillon est amplifié par passage dans un pré-amplificateur dans le cas des mesures à courant tunnel élevé et dans un pré-amplificateur « bas courant » dans le cas des expériences où le courant est inférieure à 10 pA. Ce courant est ensuite injecté dans la baie contenant l'électronique de contrôle Omicron qui gère la boucle de régulation. La tension de gap pourra être modulée, par



le biais d'une détection synchrone, afin de réaliser des mesures de  $\frac{dI}{dV_g}$  qui donnera accès directement à la densité d'états électroniques de nos échantillons.

La tête du STM (Omicron : CryoSXM) est montée sur un ressort permettant de découpler les vibrations mécaniques de la table. Cette dernière est elle-même placée sur une masse importante de granit, isolée du sol par des « silentbloks ». Un système à courant de Foucault (développé au laboratoire) atténue fortement les mouvements de la tête STM.

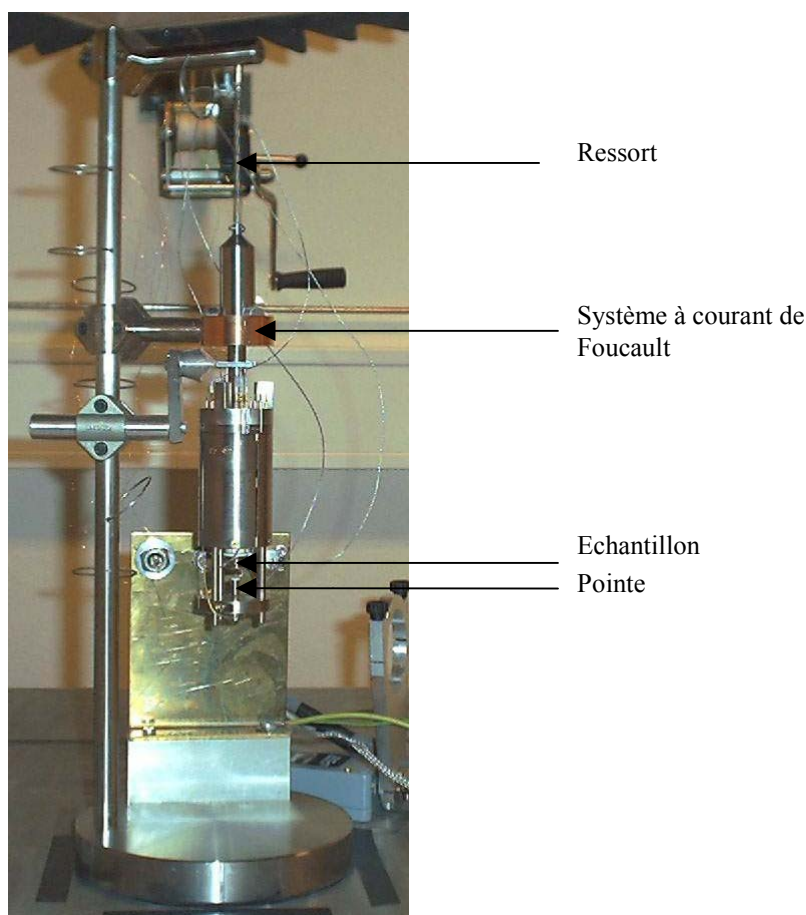


Figure III-6 : tête STM Omicron CryoSXM fonctionnant à température et air ambiants.

### iii) Protocole de mesure

Après que l'échantillon eut été déposé sur le substrat, il est placé proche de la pointe. Une première approche grossière est réalisée manuellement, sous contrôle d'une binoculaire. L'approche fine, permettant de rentrer en régime tunnel, est assurée automatiquement. Lorsque le courant est établi et réglé, l'enregistrement d'images est entrepris. L'obtention de bonnes images topographiques et spectroscopiques est le fruit d'un perpétuel réglage des paramètres. En effet, les facteurs déterminants sont la tension de polarisation ( $V_g$ ), le courant tunnel ( $I_t$ ), la vitesse à laquelle la boucle de régulation réagit aux variations de profil, la dimension de l'image, la vitesse de balayage des tubes piézoélectriques et la résolution (taille / nombre de pixels) de l'image. Pour chaque expérience, quatre canaux peuvent être enregistrés.

- **Z Forward / Backward** : c'est l'image topographique de notre échantillon. Elle donne des informations sur la structure, la taille des zones cristallisées, la distance inter-chaînes, etc. Le sens du balayage de la pointe est caractérisé par les mentions Forward (de gauche à droite) et Backward (de droite à gauche).
- **$I_t$  Forward / Backward** : Il s'agit de l'image du courant tunnel mesuré entre la pointe et l'échantillon. C'est plutôt une image de contrôle car tout au long de l'expérience, le but a été de le maintenir constant au cours des expériences.
- ***Ext* Forward / Backward** : c'est l'image du canal externe de l'électronique. Dans notre cas, elle est reliée au signal de sortie de la détection synchrone. Elle permet d'obtenir des informations spectroscopiques sur les échantillons.

La comparaison des images forward et backward assurera qu'aucune modification de la surface de l'échantillon ne sera faite lors du balayage de la pointe au dessus du polymère, validant ainsi les mesures effectuées.

Durant la réalisation des images topographiques, l'acquisition des données spectroscopiques est possible. Pour cela, à chaque point voulu (déterminé par une matrice avant l'enregistrement ou choisie ponctuellement lors de l'expérience), la boucle de régulation du courant est gelée le temps de la description de la courbe  $I(V_g)$ . Le temps nécessaire pour effectuer ces expériences est typiquement supérieur à une heure. Cela pose des problèmes du fait de la dérive thermique et a souvent pour conséquence la détérioration des images topographiques.

## ***Bibliographies***

- [1] L. B. Valdes, in *Proc. I.R.E.*, 1954), Vol. 42, p. 420.
- [2] P. N. Adams, P. J. Laughlin, A. P. Monkman, et al., *Solid State Communications* **91**, 875 (1994).
- [3] H. Sirringhaus, N. Tessler and R. H. Friend, *Science* **280**, 1741 (1998).

## *Chapitre IV :*

Etude comparative des propriétés  
électroniques du polymère et du  
tétramère d'aniline dopés HCl

**CHAPITRE IV – ETUDE COMPARATIVE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DU POLYMER ET DU TETRAMERE D’ANILINE DOPES HCL..... 95**

IV.1 – SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION .....	95
<i>IV.1.a – Synthèse</i> .....	95
i) La polyaniline.....	95
ii) Le tétramère d’aniline.....	96
<i>IV.1.b – Le post dopage par l’acide chlorhydrique</i> .....	97
<i>IV.1.c – Composition chimique</i> .....	97
<i>IV.1.d – Structure</i> .....	99
IV.2 – LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE.....	103
<i>IV.2.a – Etude par RPE</i> .....	103
<i>IV.2.b – Etude par susceptomètre à SQUID</i> .....	105
IV.3 – DYNAMIQUE DE SPIN .....	107
<i>IV.3.a – Elargissement de la raie RPE sous l’effet de l’oxygène</i> .....	108
<i>IV.3.b – Evolution thermique de la largeur de raie RPE</i> .....	112
i) Mesure sous hélium.....	112
ii) Mesure sous oxygène .....	114
<i>IV.3.c – Temps de relaxation nucléaire <math>T_1</math></i> .....	118
i) Hypothèse de forte anisotropie .....	119
ii) Hypothèse de faible anisotropie .....	122
iii) Analyse numérique globale .....	125
IV.4 – DYNAMIQUE DE CHARGE A L’ECHELLE MACROSCOPIQUE.....	127
<i>IV.4.a – La conductivité macroscopique : résultats expérimentaux</i> .....	128
<i>IV.4.b – Analyse des résultats dans le cadre de deux modèles</i> .....	129
i) Désordre hétérogène : le modèles CELT .....	129
ii) Désordre homogène : le modèle VRH quasi-1D .....	130
iii) Discussion .....	131
BIBLIOGRAPHIES .....	132

## Chapitre IV – Etude comparative des propriétés électroniques du polymère et du tétramère d'aniline dopés HCl

De nombreuses avancées ont été effectuées ces dernières années dans la compréhension des mécanismes de conduction dans les polymères conducteurs électroniques (PCE). Plusieurs évidences mettent notamment en lumière le rôle des hétérogénéités. Cependant, un certain nombre de questions restent en suspens. Une des problématiques est de préciser la nature de la diffusion des porteurs de charges : quasi 1D ou 3D ? La longueur des chaînes de polymères est-elle un paramètre important du problème ? De même, quel effet peut-on attendre sur l'existence d'un état métallique et sur la conductivité avec l'accroissement des longueurs de chaînes ?

Pour apporter des éléments de réponse à ces questions, une étude comparative a été entreprise entre la polyaniline (PANI) et un de ses composés modèles, le tétramère d'aniline (4EB), tous deux dopés par HCl. Outre la caractérisation de la composition chimique (analyse élémentaire), cette étude s'intéresse à la structure des composés (diffraction des RX), à la susceptibilité magnétique (Superconducting QUantum Interference Devices (SQUID) et Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)), à la conductivité à l'échelle microscopique (techniques de dynamique de spin : Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et RPE) et à la conductivité macroscopique. Les résultats seront discutés avec le souci de relier structure et propriétés électroniques et de transport.

### IV.1 – Synthèse et caractérisation

#### IV.1.a – Synthèse

##### i) La polyaniline

La synthèse par voie oxydante standard, décrite par *MacDiarmid et al.*<sup>1</sup>, permet d'obtenir la polyaniline sous une forme émeraaldine sel brute. Dans une deuxième étape, elle est dédopée (déprotonée) pour obtenir la forme émeraaldine base.

1. La première étape de préparation s'effectue dans un réacteur de polymérisation.

On mélange de l'aniline dans une solution de HCl 1M avec un oxydant ( $\text{NH}_4\text{I}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) selon un rapport molaire aniline/oxydant égal à  $\frac{1}{4}$ . Cette opération est

réalisée à une température de  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Le polymère formé précipite sous forme de poudre. Ensuite, la poudre récupérée à travers un fritté N°4 est abondamment rincée par une solution d'HCl 1M puis, séchée sous vide dynamique pendant plusieurs heures. Ce matériau brut présente un taux de dopage d'environ 40 %. Afin d'obtenir des échantillons complètement dopés (50 %), il faut procéder à un dédopage puis à un postdopage.

2. Le dédopage de la poudre éméraldine sel (poudre conductrice) est accompli dans une solution basique d'hydroxyde d'ammonium à 0,3 % en poids de  $\text{NH}_3$  sous forte agitation magnétique durant 72 heures. Afin d'avoir une excellente déprotonation, la réaction est effectuée avec un très large excès molaire de base. L'éméraldine base obtenue (poudre non conductrice) est rincée avec de l'eau déionisée, puis séchée sous vide dynamique.

## ii) Le tétramère d'aniline

Le contrôle de la longueur de la chaîne impose une méthode de synthèse de l'oligomère différente de celle du polymère. En effet, *Dufour et al.*<sup>2</sup> (inspiré de *Feng et al.*<sup>3</sup>), ont mis au point la procédure pour l'obtention du tétramère d'aniline sous sa forme base. Comme pour la PANI, cette synthèse s'effectue en deux étapes.

1. Une solution de 7,3 g de sel d'hydrochlorique de N-phényl-1,4-phénylène-diamine ( $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{-HCl}$ ) (Interchim) est dissoute dans 600 ml d'HCl 0,1M sous agitation magnétique. Cette solution est ensuite mélangée avec une solution constituée de 17,8 g de chlorure ferrique hexahydraté ( $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Aldrich) dissout dans 104 ml d'HCl 0,1M. Ce mélange est réalisé dans un réacteur de polymérisation thermalisé à  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Lors de la réaction, le mélange devient pâteux et sa couleur, bleu-vert. Cette solution est filtrée à travers un fritté et un rinçage abondant (20 fois) de la poudre est effectué avec 250 ml d'HCl 0,1M. Enfin, l'échantillon est séché pendant une nuit.
2. Comme dans le cas du polymère, le matériau brut de synthèse est d'abord dédopé. Après avoir mis la poudre dans de l'eau déionisée pendant 2 heures afin d'avoir une bonne dispersion, elle est déprotonée dans une solution de 2500 ml d'ammoniaque 0,1M pendant 48 heures. Le large excès molaire de base permet une bonne déprotonation. Le matériau obtenu est de nouveau rincé (20 fois) dans de l'ammoniaque 0,1M puis séché jusqu'à que sa masse soit constante.

---

#### **IV.1.b – Le post dopage par l'acide chlorhydrique**

La procédure utilisée pour le post dopage des deux matériaux est identique. Le post dopage protonique permet d'obtenir leurs formes sel complètement dopées (le rapport  $y = \text{Cl/N}$  est théoriquement égal à 50 %). La poudre acquise après l'étape 2 (forme base), est dispersée dans une solution aqueuse acide (HCl 1M) sous forte agitation magnétique. Le large excès molaire d'acide permet d'optimiser la réaction acido-basique de protonation. Par la suite, la poudre est filtrée (fritté N°4) et séchée sous vide dynamique jusqu'à obtenir une masse constante.

L'ensemble des opérations de synthèse ont été réalisées au sein du laboratoire par *P. Rannou*.

#### **IV.1.c – Composition chimique**

L'analyse élémentaire détermine la proportion en masse de chacun des éléments présents dans les échantillons, et ainsi permet de vérifier la composition des composés obtenus et d'évaluer le taux de dopage. Dans le Tableau IV-1, nous avons reporté les valeurs expérimentales ainsi que les compositions calculées permettant d'approcher au mieux ces valeurs. Les proportions théoriques de chaque élément, calculées à partir de ces compositions, sont comparées aux valeurs expérimentales.



Matériaux	Composition Chimique	%C	%H	%N	%Cl	%O	%S
PANI	Expérimentale	70,96	4,98	13,72	1,41		0,96
	Calc : $C_{24}H_{18}N_4(H_2O)_{1,5}(SO_3)_{0,12}(Cl)_{0,16}$	71,22	5,23	13,84	1,40		0,95
4EB	Expérimentale	75,86	5,25	14,55		4,35	
	Calc : $C_{24}H_{20}N_4(H_2O)_1$	75,20	5,78	14,61		4,41	
PANI-HCl	Expérimentale	57,88	5,22	11,40	14,68		
	Calc : $C_{24}H_{18}N_4(H_2O)_3(Cl)_{2,06}$	58,20	5,27	11,31	14,75		
4EB-HCl	Expérimentale	60,05	5,23	11,42	17,27		
	Calc : $C_{24}H_{20}N_4(H_2O)_2(Cl)_{2,3}$	59,92	5,47	11,57	16,84		

Tableau IV-1 : analyse élémentaire des poudres du polymère et du tétramère d'aniline non dopés et dopés HCl.

Dans le polymère, la présence de deux ions  $Cl^-$  pour 4 cycles indique un taux de dopage de 50 %, conforme à ce qui est attendu. En revanche, il apparaît que le tétramère d'aniline possède un taux de dopage supérieur, de l'ordre de 57 %. En plus des sites amines entièrement protonés, il est probable que les groupements amines ( $NH_2$ ) situés en bout de tétramère soient partiellement protonés.

Notons que dans les quatre composés, nous sommes amenés à prendre en compte l'existence de molécules d'eau dans la composition chimique. Nous retrouvons dans le tétramère que le taux d'hydratation est plus important dans la forme dopée (protonée) comme cela avait été observé dans le polymère. Toutefois ce taux d'hydratation est toujours plus faible (à dopage donné) dans le tétramère.

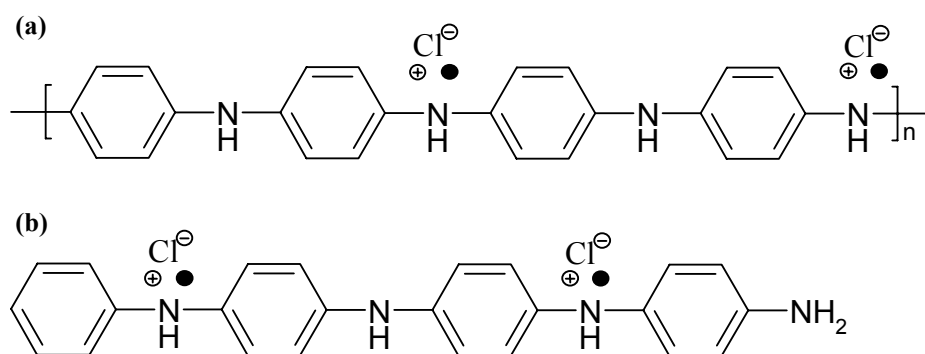


Figure IV-1 : (a) structure de la PANI-HCl dopée à 50 % ; (b) structure du 4EB-HCl dopé à 50 %.

La détermination des masses molaires,  $M$  (sur la base de quatre cycles), des échantillons est aisée à partir des analyses élémentaires. La masse  $M$  est égale à 417 g et 383 g, respectivement pour la polyaniline et la tétraniline non dopée, et 492 g et 485 g, respectivement pour la PANI-HCl et le 4EB-HCl.

Enfin, les analyses par « Chromatographie d'Exclusion Stérique » (CES) effectuée sur nos échantillons de tétramère non dopé<sup>2</sup>, montrent qu'une seule longueur de chaîne (4 cycles benzéniques) est effectivement présente.

#### IV.1.d – Structure

Ces travaux de diffraction des RX ont été réalisés en collaboration avec *D. Djurado*. Les structures cristallines des deux échantillons à l'état dopé, le polymère d'aniline (PANI-HCl) et le tétramère d'aniline (4EB-HCl), ont été déterminées par diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode se révèle un outil très performant et universel. Lors des expériences de DRX, l'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique de longueur d'onde  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$  (mélange de la raie du Cu  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ ). L'étude du faisceau diffracté (notamment les interférences constructives) permet d'obtenir les informations structurales. La loi de Bragg permet de relier les distances inter-plans de la structure cristalline ( $d$ ) à l'angle  $\theta$  que fait chacune des raies du spectre diffracté par rapport à la direction du faisceau incident :

$$2 d \sin(\theta) = n \lambda$$

Équation IV-1

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde des RX,  $n$  est un entier.

Il apparaît que pour un même échantillon, la position du pic des raies ( $\theta$ ) dépend de la longueur d'onde de la source utilisée. Dans un souci de comparer nos résultats à ceux de la littérature, nous avons renormalisé les valeurs de  $\theta$  obtenues, en supposant que les expériences ont été réalisées avec une longueur d'onde  $\lambda = 1,596 \text{ \AA}$ , valeur utilisée par *Pouget et al.*<sup>4</sup>. Par ailleurs, l'analyse des largeurs de raies de diffraction permet d'accéder à la longueur de cohérence (environ la taille),  $L_c$ , des zones cristallisées présentes dans les échantillons. En effet, d'après la formule de Scherrer nous avons :

$$L_c = \frac{0,9 \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos(\theta)}$$

Où  $\Delta(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur du pic de réflexion de Bragg.

Le spectre obtenu sur notre échantillon de PANI-HCl est présentés dans la Figure IV-2, il est comparé avec celui de type ES I de *Pouget et al.*<sup>4</sup>.

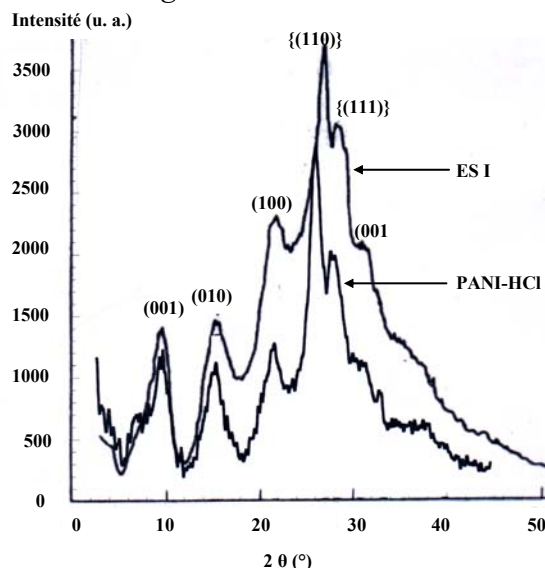


Figure IV-2 : comparaison entre le spectre de diffraction des RX obtenue sur notre poudre de polymère d'aniline (PANI-HCl) et la structure ES I (PANI-HCl) de *Pouget et al.*<sup>4</sup>.

On remarque une très grande similitude entre le spectre de diffraction de notre échantillon de polyaniline dopée HCl et celui de la PANI-HCl de type ES I obtenus lors d'études antérieures<sup>4-6</sup>, notamment par *Pouget et al.*<sup>4</sup> (cf. Figure IV-2). Un léger décalage dans les angles de diffraction pour les indices de Miller  $\{(110)\}$  et  $\{(111)\}$ , est toutefois visible. Dans les deux cas le spectre est constitué de raies fines qui proviennent des zones ordonnées du matériau, et de raies plus diffuses et élargies dues à l'existence de zones désordonnées (amorphes). Nous en concluons que la polyaniline étudiée est semi-cristalline et présente une structure de maille orthorhombique dont les paramètres sont :  $a = 4,3 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,9 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,6 \text{ \AA}$  (cf. Figure IV-3-A et B).

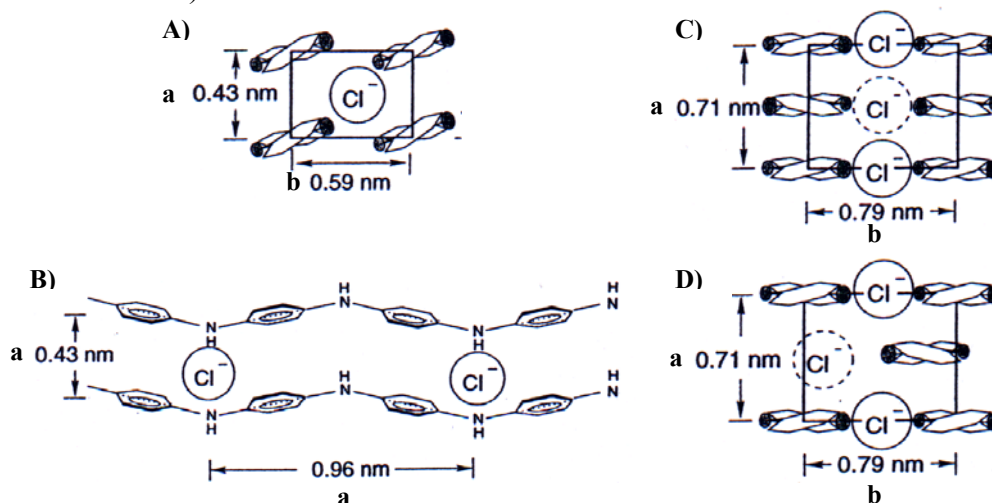


Figure IV-3 : structure de la polyaniline dopée  $\text{HCl}^5$  ; **A)** type ES I ; **B)** type ES I suivant le troisième axe ; **C)** type ES II, Pc2a ; **D)** type ES II, P2<sub>1</sub>22<sub>1</sub>.

Une fois la structure déterminée, il est possible d'estimer la proportion de matériau présent sous forme ordonnée par rapport au volume total. Pour cela, nous devons séparer l'aire du spectre comprise sous les pics de diffraction, de celle comprise sous les raies larges. Cette opération est délicate et ne conduit qu'à une estimation. Dans la PANI-HCl, le taux de cristallinité est ainsi estimé à environ 55 %, et la longueur de cohérence de l'ordre cristallin donc la taille moyenne des zones cristallisées étant de 70 Å environ.

Venons en au tétramère dopé (*cf.* Figure IV-4). On se serait attendu : dans un premier temps à ce que le tétramère soit beaucoup plus organisé (matériau plus cristallin) que le polymère et dans un second temps à ce que la structure soit proche de celle du polymère sous sa forme ES I. Ce n'est pas le cas. D'une part, le spectre obtenu est beaucoup moins structuré que celui du polymère, ce qui traduit l'existence d'un désordre plus important. D'autre part, la forme du spectre obtenu s'apparente plutôt à celui d'une autre forme cristallographique du polymère, le type ES II<sup>4, 6</sup> comme cela apparaît clairement dans la Figure IV-4, à la restriction près de la très faible intensité de la raie (010). Cette forme PANI-HCl de type ES II est obtenue après déprotonation suivie d'une dissolution dans la NMP de la PANI-HCl de type ES I. Or, il est connu que la NMP dissout principalement les chaînes polymères de petites tailles. Ainsi, après un nouveau dopage (protonation) par HCl, le polymère possède une forte concentration de chaînes courtes. Ceci pourrait expliquer pourquoi le spectre de diffraction du 4EB-HCl est similaire à celui de la PANI-HCl de type ES II.

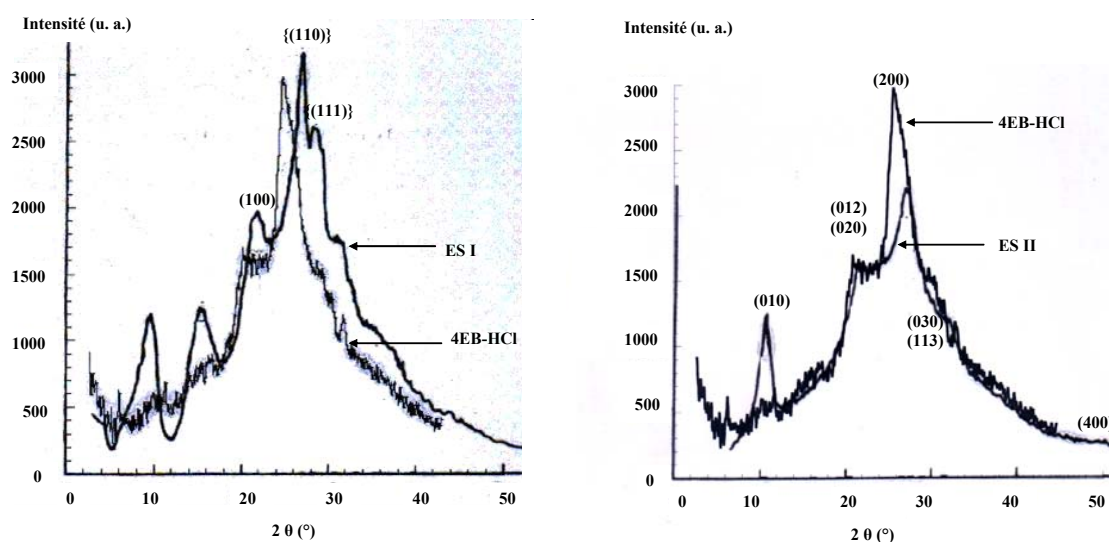


Figure IV-4 : **figure de gauche** : comparaison entre le spectre de diffraction des RX obtenu sur notre poudre de tétramère d'aniline (4EB-HCl) et celui de la structure ES I (PANI-HCl) de *Pouget et al.*<sup>4</sup> ; **figure de droite** :

comparaison entre le spectre de diffraction des RX obtenu sur notre poudre de tétramère d'aniline (4EB-HCl) et celui de la structure ES II (PANI-HCl) de *Pouget et al.*<sup>4</sup>.

Cependant, comme dans le cas de la PANI-HCl, la comparaison avec le spectre du type ES II de *Pouget et al.*<sup>4</sup> (cf. Figure IV-4) fait apparaître un léger décalage pour la réflexion d'indice de Miller (200) et surtout l'absence où tout au moins la très faible intensité de la raie (010). La forme ES II donne lieu à deux structures possibles : la Pc2a et la P2<sub>1</sub>22<sub>1</sub> (cf. Figure IV-3 – C et D).

Par ailleurs, l'index de cristallinité est d'environ 28 %, valeur environ deux fois plus faible que celle du polymère. Mais la taille des zones ordonnées (62 Å dans le 4EB-HCl) reste du même ordre. Pourquoi une cristallinité aussi faible est-elle obtenue alors qu'il est généralement admis que l'organisation structurale de petites molécules est nettement plus facile que celle de longues chaînes polymères ? De plus, des études entreprises par *Rannou et al.* ont montré une structure du tétramère non dopé proche de la polyaniline dopée HCl.

Une première raison pourrait provenir de ce qu'il existe plusieurs isomères de conformation du tétramère à l'état non dopé. Or pendant le post dopage, il n'y a pas dissolution puis recristallisation du matériau, ce qui pourrait enlever éventuellement une part de désordre original. Une seconde raison serait le surdopage constaté (57 %) qui correspond presque certainement à une protonation des groupements amine (NH<sub>2</sub>) à l'extrémité des tétramères. Sachant que le taux de dopage serait de 75 % si tous les groupements NH<sub>2</sub> étaient protonés, on peut estimer qu'environ un tétramère sur quatre est dans cette situation, ce qui introduit dans le matériau, des contre-ions Cl<sup>-</sup> supplémentaires qui perturbent la structure.

Enfin, la possibilité que l'échantillon 4EB-HCl s'organise suivant la structure ES I ne peut pas être totalement exclue. En effet, *Corraze et al.*<sup>7</sup> proposent, pour un film d'oligomères (trois cycles) d'aniline non dopé et recristallisé, une structure voisine à ES I. Ils ont montré la possibilité d'obtenir une structure orthorhombique avec des paramètres de maille différents de ES I. Expérimentalement, cette possibilité semble être écartée dans le cas de nos échantillons.

Examinons quelles implications, la structure de ces matériaux peut avoir sur la conductivité microscopique. On imagine facilement que dans le cas du polymère, la délocalisation des polarons et leur mobilité sont plus élevées le long des chaînes. La situation est moins claire pour la conductivité inter-chaîne, qui met en jeu le recouvrement des orbitales  $\pi$ . Dans le tétramère, la structure Pc2a de la forme ES II (cf. Figure IV-3 – C) semble sur le papier permettre un meilleur recouvrement et donc une meilleure mobilité. A l'inverse, la structure de type P2<sub>1</sub>22<sub>1</sub> (cf. Figure IV-3 – D) apparaît beaucoup moins propice.

## IV.2 – La susceptibilité magnétique

Dans cette partie, les résultats des mesures de susceptibilité magnétique sont rapportés et discutés. Deux objectifs sont poursuivis. D'une part, la détermination du nombre de spins électroniques (de polarons en l'occurrence) est nécessaire à l'analyse quantitative des résultats des mesures de relaxation nucléaire. D'autre part, la variation thermique de la susceptibilité qui renseigne sur l'existence ou non de l'interaction entre polarons et donc sur la nature de l'état conducteur.

Pour caractériser les deux systèmes, deux techniques ont été utilisées. Le susceptomètre à SQUID, technique dans laquelle la susceptibilité paramagnétique ( $\chi_{\text{para}}$ ) sera déduite de la susceptibilité totale ( $\chi_{\text{total}}$ ) après soustraction de la composante diamagnétique, et la RPE, technique qui sonde directement les polarons et la susceptibilité paramagnétique.

Par ces deux techniques, le nombre de bipolarons éventuellement créés lors du dopage ne pourra pas être mesuré car ils ne possèdent pas de spin et ne contribuent pas à la susceptibilité. Bien que les bipolarons soient également des porteurs de charge, le fait qu'ils soient « invisibles » par les techniques de dynamique de spin, ne prête pas trop à conséquence sur l'analyse du transport électronique à l'échelle microscopique par ces techniques. En effet, il a été montré<sup>8</sup> que dans les systèmes comportant à la fois des polarons et des bipolarons, le transport électronique est essentiellement contrôlé par la dynamique des polarons. Les différents processus associés au mouvement des bipolarons sont représentés sur la Figure IV-5.

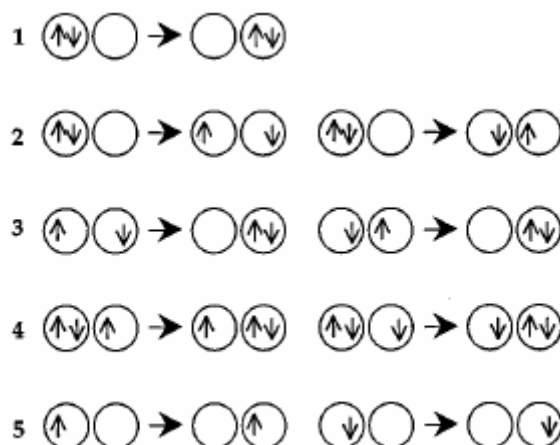


Figure IV-5 : les cinq processus par lesquels la charge est transférée entre les emplacements dans un système comportant de petits polarons et petits bipolarons<sup>8</sup>.

Parmi les cinq processus de déplacement d'un bipolaron décrits par *Emin*<sup>8</sup>, seul le premier transfert s'apparente à un « vrai » mouvement de bipolaron, et est non détectable par les deux techniques employées. Dans tous les autres cas, le mouvement fait intervenir d'une façon ou d'une autre un déplacement de polaron. La RPE reste par conséquent une technique adaptée pour l'étude du transport à l'échelle microscopique.

### IV.2.a – Etude par RPE

Les mesures de RPE permettent de déterminer le nombre de polarons ( $\mathcal{C}$ ) présents dans un échantillon. Nos systèmes, à l'état non dopé, possèdent une très faible concentration de

porteurs de spin<sup>9-11</sup>. Nous avons obtenu  **$c = 3 \pm 0,6 \times 10^{-3}$  spins pour 4 cycles dans la polyaniline non dopée** (équivalent à environ 1 polaron tout les 1330 cycles) et  **$c = 8,8 \pm 1,8 \times 10^{-5}$  spins pour 4 cycles dans la tétraniline non dopée** à température ambiante (300 K).

Dans la polyaniline, lorsque le taux de dopage  $y$  ( $y = \frac{C}{N}$ ) augmente, la concentration en polarons croît, d'une façon non linéaire, pour généralement atteindre une valeur de saturation quand  $y$  vaut au environ 25 %<sup>9-11</sup>.

Avec un taux de dopage de l'ordre de 50 %, nos échantillons présentent une concentration effective en polarons de  **$c = 0,18 \pm 0,04$  spin pour 4 cycles pour la PANI-HCl** (équivalent à environ 1 polaron tous les 22 cycles) et  **$c = 0,30 \pm 0,06$  spin pour 4 cycles pour 4EB-HCl** (équivalent à environ 1 polaron tout les 13 cycles) à température ambiante (300 K).

Alors que le processus de dopage conduit à la création d'environ deux porteurs de charge pour quatre cycles, la concentration en porteurs de spin  $y$  apparaît bien inférieure. Cette différence a deux origines possibles :

1. les polarons se recombinent pour former des bipolarons.
2. les fonctions d'onde des polarons forment un réseau régulier et se recouvrent ce qui conduit à la formation d'une bande de polarons plus ou moins délocalisés.

Dans la première hypothèse, il semble naturel que  $c_{\text{PANI-HCl}}$  soit inférieure à  $c_{\text{4EB-HCl}}$  car la possibilité de créer plus de bipolarons dans le polymère que dans le tétramère, peut venir de la facilité de la quasi-particule à se mouvoir le long de la chaîne et donc se recombinaison. Ce résultat confirme l'étude réalisée par *Wudl et al.* sur l'octamère<sup>12</sup>.

La seconde hypothèse est plus difficile à envisager dans le cas du tétramère sauf si la structure est telle que la distance entre molécules est faible et facilite le recouvrement des orbitales  $\pi$ . Une des caractéristiques du réseau de polarons est de conduire à l'existence d'une contribution de Pauli à la susceptibilité. Cette contribution est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi, elle-même, en première approximation, inversement proportionnelle à la largeur de la bande de polarons. L'hypothèse, très vraisemblable, d'une bande plus étroite dans le tétramère, est compatible avec une valeur plus élevée de la susceptibilité.

Nous reviendrons sur cette discussion après l'analyse des résultats des mesures effectuées en fonction de la température.

## IV.2.b – Etude par susceptomètre à SQUID

De la susceptibilité totale ( $\chi_{total}$  mesurée par SQUID), il est extrait la contribution paramagnétique ( $\chi_{para}$ ) directement reliée à la concentration en polarons présent dans nos échantillons.

$$\chi_{para} = \chi_{total} - \chi_{dia}$$

Équation IV-3

La composante diamagnétique est calculée à partir de la composition chimique (atomes et liaisons chimiques) tirée des analyses élémentaires et à l'aide des tables de Pascal. Cette composante est considérée constante sur toute la gamme de température utilisée lors des expériences.  $\chi_{dia}$  est estimée pour 4 cycles.

- $\chi_{dia}$  PANI-HCl =  $310 \pm 50 \times 10^{-6}$  emu/mol (4 cycles).
- $\chi_{dia}$  4EB-HCl =  $309 \pm 50 \times 10^{-6}$  emu/mol (4 cycles).

Après correction du diamagnétisme, nous obtenons une susceptibilité paramagnétique, à température ambiante (300 K), de  $240 \pm 60 \times 10^{-6}$  emu par mol (pour 4 cycles) pour la PANI-HCl, ce qui correspond à une concentration de polarons  **$c = 0,19 \pm 0,04$  spins pour 4 cycles**. Dans le polymère, les valeurs tirées des mesures de SQUID et de RPE sont très proches. Le même constat est fait pour le tétramère. Le SQUID conduit à une susceptibilité de  $450 \pm 70 \times 10^{-6}$  emu/mol à 300 K, équivalent à une concentration  **$c = 0,36 \pm 0,06$  spins par tétramère**.

Intéressons nous désormais au comportement de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température. Sur la Figure IV-6, nous avons reporté la variation du produit  $\chi_{para} \cdot T$  en fonction de la température pour les deux matériaux :

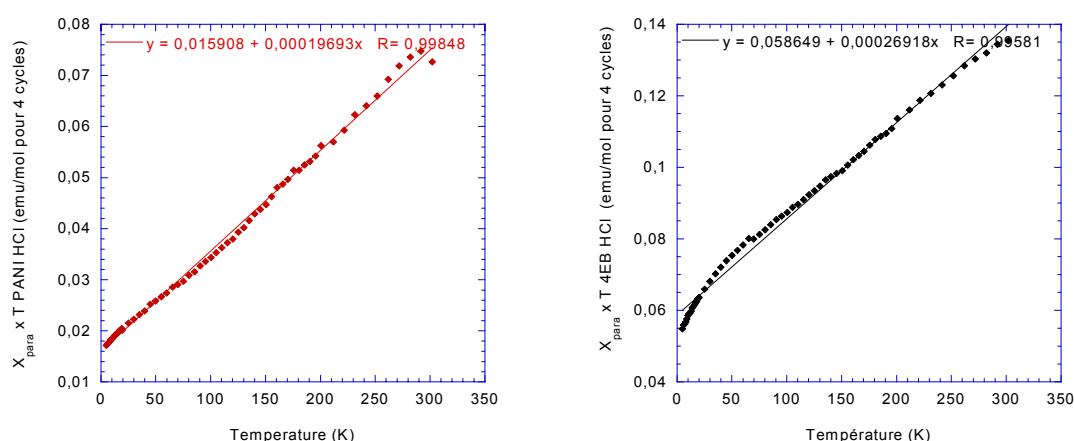


Figure IV-6 : **figure de gauche** : représentation de la susceptibilité paramagnétique de la PANI-HCl obtenue par susceptomètre à SQUID ; **figure de droite** : représentation de la susceptibilité paramagnétique du 4EB-HCl obtenue par susceptomètre à SQUID.



Cas du polymère : PANI-HCl (cf. Figure IV-6 de gauche)

Les points expérimentaux sont parfaitement alignés dans ce type de coordonnées ( $\chi \cdot T = f(T)$ ), ce qui signifie que la susceptibilité paramagnétique total  $\chi_{para}$  peut se mettre sous la forme :

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} + \chi_{pauli}$$

Équation IV-4

Ce comportement est généralement décrit comme provenant de l'existence de deux contributions indépendantes, l'une dite contribution de Curie associée à des polarons sans interaction et/ou à des impuretés, la seconde  $\chi_{pauli}$  indépendante de la température et par conséquent assimilé à une susceptibilité de Pauli (cas des métaux). Ici, cette contribution est associée aux polarons délocalisés formant une bande de polarons. La constante de Curie  $C$ , est proportionnelle à la concentration des polarons sans interaction.

D'autres interprétations ont été proposées pour rendre compte de l'Équation IV-4. L'une d'elle<sup>13</sup> fait intervenir l'existence du désordre dans un mélange de polarons et de bipolarons. Une autre<sup>14</sup> fait appelle à la notion de polarons et de bipolarons « faible » sensible à la distance séparant les contre-ions.

L'analyse quantitative des domaines conduit à :

$$\begin{aligned} C &= 1,6 \pm 0,3 \times 10^{-2} \text{ emu.K/mol pour 4 cycles} \\ \chi_{pauli} &= 197 \pm 60 \times 10^{-6} \text{ emu/mol pour 4 cycles} \end{aligned}$$

Cette dernière contribution permet d'estimer la densité d'états au niveau de Fermi,  $N(E_F)$ , par la relation suivante valable dans le cas de spins sans interaction et pour une bande large :

$$N(E_F) = \frac{\chi_{pauli}}{N \cdot \mu_B^2}$$

Équation IV-5

Où  $N$  est le nombre d'Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$ ) et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr.

Ce qui conduit à  **$N(E_F) = 5.9 \text{ états/eV pour 4 cycles}$** . Tous ces résultats sur la PANI-HCl sont en bon accord avec des études préalablement effectuées<sup>9, 10, 12, 15-17</sup>.

Cas du tétramère : 4EB-HCl (cf. Figure IV-6 de droite)

Nous entreprenons la même analyse que celle réalisée sur le polymère. Le caractère linéaire de  $\chi_{para}$  en fonction de la température n'est pas aussi « bon » que dans la PANI-HCl, surtout à basse température ( $T < 50 \text{ K}$ ), les points expérimentaux s'écartent de la droite. Ceci indique que l'image de deux contributions indépendantes mise en avant par l'Équation IV-4 n'est qu'une approximation de la réalité. La déviation des points expérimentaux de la courbe symbolisant la loi de Curie a déjà été observée dans le cas d'oligomères dopés CSA<sup>18</sup>, ainsi que dans certains polymère<sup>19</sup>.

Néanmoins, nous avons poursuivi l'analyse. Elle donne :

$$C = 5,9 \pm 0,9 \times 10^{-2} \text{ emu.K/mol pour 4 cycles}$$

$$\chi_{\text{pauli}} = 269 \pm 60 \times 10^{-6} \text{ emu/mol pour 4 cycles}$$

Ce qui conduit à l'estimation suivante de la densité d'états au niveau de Fermi,  $N(E_F) = 8,3$  états/eV pour 4 cycles.

Les résultats obtenus à partir des mesures effectuées avec le SQUID ont été confrontés à des mesures de susceptibilité par RPE, en fonction de la température. Tous les résultats tirés de ces deux types de mesures sont répertoriés dans le Tableau IV-2.

Matériau	Méthode de mesure	$\chi_{\text{dia}}$ emu/mol 4 cycles	C emu.K/mol pour 4 cycles	$\chi_{300K}$ emu/mol 4 cycles	$\chi_{\text{pauli}}$ emu/mol 4 cycles
PANI-HCl	SQUID	$310 \pm 52 \times 10^{-6}$	$0,016 \pm 0,003$	$240 \pm 36 \times 10^{-6}$	$197 \pm 60 \times 10^{-6}$
	RPE		$0,021 \pm 0,004$	$225 \pm 45 \times 10^{-6}$	$158 \pm 40 \times 10^{-6}$
4EB-HCl	SQUID	$309 \pm 50 \times 10^{-6}$	$0,059 \pm 0,009$	$450 \pm 68 \times 10^{-6}$	$269 \pm 60 \times 10^{-6}$
	RPE		$0,054 \pm 0,011$	$375 \pm 75 \times 10^{-6}$	$195 \pm 40 \times 10^{-6}$

Tableau IV-2 : récapitulatif des valeurs magnétiques des échantillons de PANI-HCl et de 4EB-HCl.

En comparant les deux échantillons, on constate que la contribution de Pauli,  $\chi_{\text{pauli}}$  est plus élevée dans le tétramère que dans le polymère. Ceci peut s'expliquer dans le cadre du modèle du réseau polaronique. Comme nous l'avons mentionné précédemment, la contribution de Pauli est en première approximation inversement proportionnelle à la largeur de bande et donc à l'intégrale de transfert électronique entre les états localisés sur deux tétramères voisins. Or, cette intégrale de transfert entre deux tétramère est a priori nettement inférieure à celle existant entre deux états situés sur la même chaîne dans le polymère, ce qui pourrait expliquer les résultats obtenus.

D'après Wudl *et al.*<sup>12</sup>, la constante de Curie, traduirait l'effet de localisation des polarons. Nos résultats indiquent une constante de Curie supérieure dans le tétramère, ce qui traduirait une plus grande concentration de porteurs de spin localisés.

### IV.3 – Dynamique de spin

Nous présentons dans cette partie une étude qualitative et quantitative de la vitesse de diffusion à l'échelle microscopique des porteurs de spin présents dans nos échantillons. Nous nous intéressons dans un premier temps, au comportement de la largeur de raie RPE en fonction de différents paramètres (nature et pression de l'atmosphère appliquée sur l'échantillon, température) et dans une deuxième étape à la variation du temps de relaxation nucléaire spin-réseau avec la fréquence de résonance. Cette dernière étude permettra de préciser quantitativement les informations obtenues par RPE.

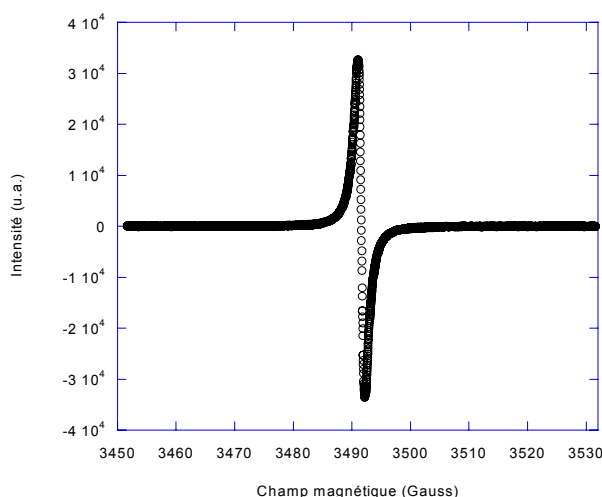


Figure IV-7 : spectre de RPE typique d'un échantillon de PANI-HCl.

### IV.3.a – Elargissement de la raie RPE sous l'effet de l'oxygène

Nous avons vu dans le chapitre II que les interactions des spins électroniques (ici les polarons) avec des impuretés paramagnétiques fixes apportent une contribution supplémentaire à la largeur de raie. Ce phénomène est facilement mis en évidence par la simple mesure de largeur de raie (à mi-hauteur ( $L_{rmh}$ ) et/ou pic-pic ( $L_{rpp}$ )) lors d'un pompage sous vide de l'échantillon préalablement laissé à l'air. Nous observons une réduction de la  $L_{rmh}$  d'environ 30 % dans le 4EB-HCl et d'environ 40 % dans la PANI-HCl (*cf.* Figure IV-8). Par contre le pompage n'a pas d'effet sur la valeur de la susceptibilité. Dans cette expérience, des molécules d'oxygène, qui sont paramagnétiques (état triplet fondamental), sont adsorbées dans le matériau lorsqu'il est exposé à l'air, et contribuent à la largeur de raie par interactions d'échange avec les polarons mobiles. Lors du pompage ces molécules sont évacuées, ce qui se traduit par un rétrécissement de la raie.

La description des phénomènes observés dans les deux systèmes, notamment lors de l'adsorption des gaz ou de la désorption, sera détaillée dans le cas de l'échantillon de PANI-HCl. La même interprétation est applicable dans le cas du tétramère, le 4EB-HCl, mais avec des temps de mise à l'équilibre thermodynamique plus longs.

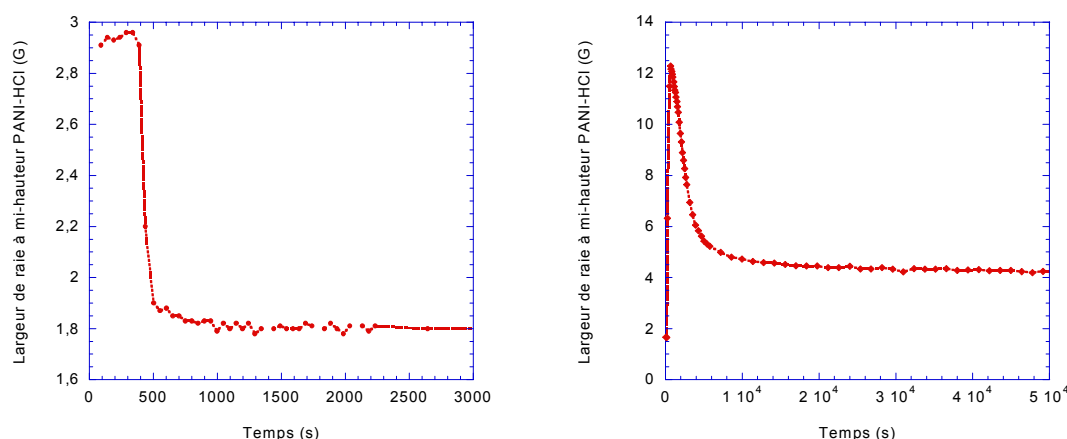


Figure IV-8 : **figure de gauche** : évolution de la largeur de raie à mi-hauteur de la PANI-HCl sous l'effet du pompage ; **figure de droite** : évolution de la largeur de raie à mi-hauteur de la PANI-HCl à la remise à l'air ambiant.

Lors du pompage (*cf.* Figure IV-8 de gauche), on constate que le temps nécessaire à la désorption de toutes les molécules d'oxygène qui influent sur le signal RPE est court, de l'ordre de la vingtaine de minutes. Après chaque pompage, on retrouve la même largeur de raie, et cela quelque soit l'historique de l'échantillon. La largeur de raie sous vide constitue ainsi une référence. En effectuant l'expérience inverse, c'est à dire en mettant l'échantillon soudainement en contact avec l'air ambiant, la largeur de raie augmente d'abord fortement pendant les 10 premières minutes (*cf.* Figure IV-8 – droite). Ensuite, celle-ci décroît pour atteindre sa valeur d'équilibre au bout de 6 heures environ. Cette valeur d'équilibre dépend fortement du taux d'humidité de l'air ambiant. Afin d'expliquer l'existence d'un maximum de la largeur de raie RPE, nous invoquons une interprétation basée sur la diffusion des molécules d'oxygène dans le matériau.

Il a été montré que seules les interactions entre les spins de l'oxygène et les polarons jouent un rôle direct sur la largeur de raie. Lorsque le matériau est exposé à de la vapeur d'eau pure, la largeur de raie n'est pas affectée<sup>20</sup>. Pendant les dix premières minutes, après l'ouverture à l'air, une forte concentration de molécules d'oxygène est d'abord adsorbée dans le matériau, ce qui par interaction d'échange entre les spins de l'oxygène et les polarons entraîne une augmentation rapide de la largeur de raie. Ensuite, le signal décroît rapidement, ce phénomène est attribué à l'adsorption progressive des molécules d'eau. Bien que faiblement concentrées, elles présentent une énergie d'adsorption plus élevée que celle des molécules d'oxygène. Ainsi, progressivement les molécules d'eau viennent occuper les sites auparavant remplis par les molécules d'oxygène, ce qui entraîne une diminution de la largeur de raie. Au bout d'environ six heures, l'équilibre thermodynamique est atteint, seule une légère décroissance du signal RPE est visible.

Pour interpréter ces données et les suivantes, nous avons été amenés à prendre en compte la structure hétérogène des matériaux. Il est bien connu que la diffusion des gaz est très sensible à cet aspect. Nous faisons l'hypothèse que la fréquence de saut des polarons et par conséquent la contribution à l'élargissement de la raie en présence d'oxygène peut dépendre de la zone, cristalline ou amorphe, où ils se trouvent. Cependant, puisqu'une seule raie de RPE est toujours observée, cela signifie que les deux gaz de spins électroniques sont en interactions, soit par interaction directe, soit parce que le spin « visite » les deux types de zones dans un temps inférieur au temps caractéristique de l'expérience, soit par superposition des deux mécanismes. Dans ces conditions, on peut écrire l'élargissement total de la raie ( $\delta(\Delta H)$ ) sous atmosphère d'oxygène, par rapport à celle sous vide, de la façon suivante<sup>21, 22</sup> :

$$\delta(\Delta H) = c_{crist} \cdot \delta(\Delta H_{crist}) + (1 - c_{crist}) \cdot \delta(\Delta H_{amorp})$$

$$\text{où } \delta(\Delta H_{crist})(t) = p \cdot c_{crist}^{O_2}(t) \cdot \omega_{crist}^{hop} \text{ et } \delta(\Delta H_{amorp})(t) = p \cdot c_{amorp}^{O_2}(t) \cdot \omega_{amorp}^{hop}$$

Équation IV-6

Où  $p$  est un coefficient exprimant la possibilité de retournement des spins lors d'une collision. Dans l'hypothèse où la concentration en spins électroniques est la même dans les zones ordonnées et dans les zones amorphes alors  $c_{crist}$  (ou  $c_{amorp} = 1 - c_{crist}$ ) est la concentration relative de spins électroniques dans les zones cristallisées (ou zones amorphes),  $\delta(\Delta H_{crist})$  (ou  $\delta(\Delta H_{amorp})$ ) est l'élargissement de la raie dans les domaines organisés (ou les domaines désorganisés),  $c_{crist}^{O_2}(t)$  (ou  $c_{amorp}^{O_2}(t)$ ) est la concentration de molécules d'oxygène adsorbées dans les zones cristallisées (ou les zones amorphes) et  $\omega_{crist}^{hop}$  (ou  $\omega_{amorp}^{hop}$ ) est la fréquence de saut des polarons dans les zones cristallisées (ou amorphes).

Pour simplifier le problème, on suppose les fréquences de saut des polarons constantes tout au long de l'expérience. Dans les polymères, il est connu que la diffusion des gaz<sup>23</sup> est beaucoup plus rapide dans les zones amorphes que dans les zones cristallisées.

Lors du pompage, toutes les molécules d'oxygène et d'eau présentes dans les zones désordonnées sont rapidement évacuées, et l'on a  $c_{amorp}^{O_2}(t) = 0$ . Le temps nécessaire à ce processus est inférieur à vingt minutes. Puisque  $\delta(\Delta H) = 0$  après ce temps de pompage, l'Équation IV-6 implique nécessairement que l'on a  $c_{crist}^{O_2}(t) \sim 0$ . La désorption des zones cristallines semblant exclue en un temps aussi court, compte tenu du faible coefficient de diffusion, nous en concluons que les molécules d'oxygène n'y pénètrent pas (ou très peu). Ainsi, la seule différence entre un pompage de vingt minutes et un pompage d'une durée supérieure, ne concerne que la désorption des molécules d'eau présentes dans les domaines ordonnés (plus importante dans le cas du pompage long).

A la fin d'un pompage supérieur à vingt minutes, nous avons  $c_{amorp}^{O_2}(t) = 0$  et  $\delta(\Delta H) = 0$ . Lors de la mise en contact de l'échantillon avec l'oxygène,  $c_{amorp}^{O_2}(t)$  augmente pour atteindre sa valeur maximum au bout d'une vingtaine de minutes (identique à la phase de l'adsorption de l'oxygène dans le cas de la remise à l'air ambiant). Ensuite, deux cas de figure se présentent :

- la largeur de raie diminue, ce qui traduit une diminution de  $c_{amorp}^{O_2}(t)$  (cf. Figure IV-9 gauche, courbe obtenue pour une pression d'oxygène de 300 mb). C'est l'indication d'une présence de molécules d'eau dans le matériau. Ces molécules proviennent soit d'une migration à partir des zones cristallisées (désorption) si le pompage n'a pas été suffisant pour évacuer toutes les molécules d'eau présentes

dans l'échantillon, soit elles ont été introduites lors de l'injection de l'oxygène. L'ensemble des précautions prises rendent cette dernière hypothèse peu probable. La faible décroissance de la largeur de raie RPE traduit une faible concentration de molécules d'eau présentes. Le scénario le plus probable est identique à celui de la remise en contact avec l'air ambiant. Les zones cristallines constituent dans ce cas des réservoirs à molécules d'eau qui « relarguent » progressivement vers les zones amorphes qui ont été « asséchées » lors du pompage. Ces molécules d'eau sont réadsorbées dans les zones amorphes et contribuent à la décroissance de  $c_{amorp}^{O_2}(t)$ .

- la largeur de raie atteint son maximum puis reste constant (cf. Figure IV-9 gauche, courbe obtenue pour une pression d'oxygène de 200 mb), ce qui signifie que la concentration d'oxygène adsorbée  $c_{amorp}^{O_2}(t)$  a atteint sa valeur d'équilibre. Ce résultat est obtenu lorsque l'échantillon est pompé extrêmement longtemps (environ cinq jours). Dans ce cas, les réservoirs à molécules d'eau des zones ordonnées sont vides, il n'y a plus d'eau dans le matériau.

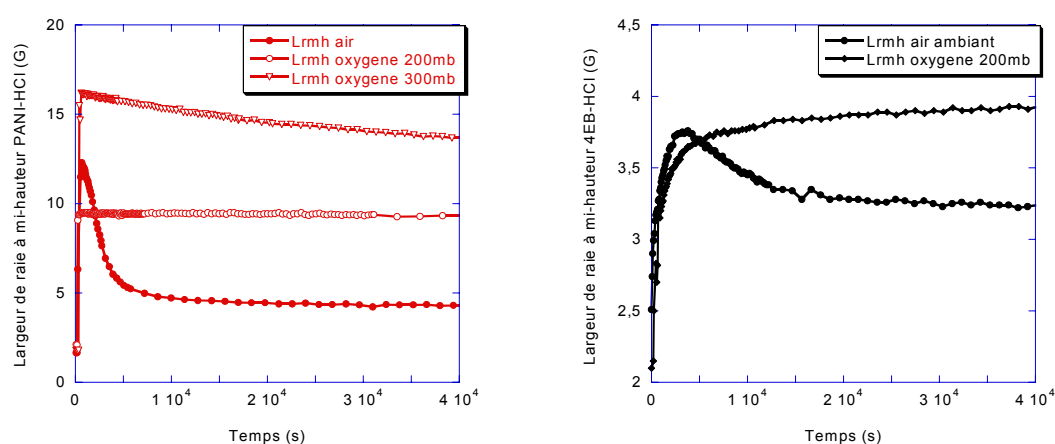


Figure IV-9 : **figure de gauche** : évolution de la largeur de raie à mi-hauteur de la PANI-HCl lors de la mise en contact avec l'air ambiant après pompage, avec une pression d'oxygène de 200 mb, avec une pression d'oxygène de 300 mb ; **figure de droite** : évolution de la largeur de raie à mi-hauteur du 4EB-HCl lors de la mise en contact avec l'air ambiant après pompage, avec une pression d'oxygène de 200 mb.

La comparaison des graphiques de la Figure IV-9, indique que la diffusion des gaz est plus rapide dans le polymère que dans le tétramère et ce malgré un taux de cristallinité plus élevé dans le polymère. Ainsi, lorsque l'échantillon est mis en contact avec une pression d'oxygène de 200 mb, l'équilibre thermodynamique est atteint en moins de vingt minutes dans la PANI-HCl, alors qu'il nécessite plus de cinq heures pour le 4EB-HCl.

En supposant que, pour une pression donnée, la quantité de gaz absorbée est identique dans la PANI-HCl et le 4EB-HCl, on écrira que  $\delta(\Delta H) \propto c_{amorp}^{O_2}(t) \omega_{amorp}^{hop} \propto P_{amorp}^{O_2}(t) \omega_{amorp}^{hop}$  quelque soit le matériau. Or, comme la conductivité microscopique ( $\sigma_{micro}$ ) est directement contrôlée par la fréquence de saut des polarons ( $\sigma_{micro} \propto \omega_{amorp}^{hop}$ ). L'accroissement de la largeur de raie (en présence d'oxygène) constitue en première approximation une mesure de la conductivité microscopique.

Nous avons mesuré l'accroissement de la raie RPE en fonction de la pression d'oxygène soumis aux échantillons (*cf.* Figure IV-10).

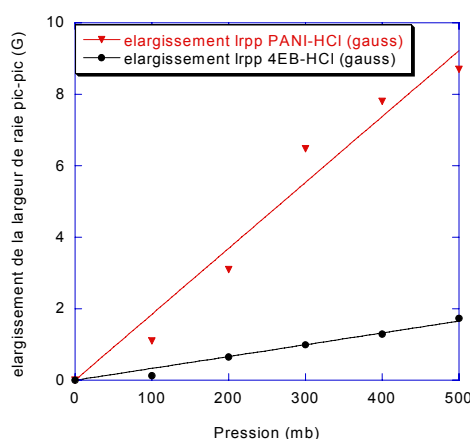


Figure IV-10 : élargissement de la raie RPE pour la PANI-HCl et le 4EB-HCl en fonction de la pression d'oxygène régnant dans l'enceinte.

Nous observons sur la Figure IV-10 une dépendance linéaire de l'élargissement,  $\delta(\Delta H)$ , en fonction de la pression d'oxygène dans les deux matériaux. Cependant la pente de la droite obtenue est environ six fois plus élevée dans le polymère que dans le tétramère. Sous les hypothèses que nous avons formulées précédemment, nous en déduisons que la conductivité microscopique serait environ six fois inférieure dans le tétramère à ce qu'elle est dans le polymère. Ce n'est pas une différence considérable.

### IV.3.b – Evolution thermique de la largeur de raie RPE

Pour compléter l'étude de la dynamique des polarons, à l'échelle microscopique, nous avons mesuré l'effet de la température sur la largeur de raie RPE. En effet, dans le chapitre II, nous avons montré que la largeur de raie RPE était liée à la dynamique des spins électroniques au travers du mécanisme de rétrécissement par le mouvement. Nous avons effectué des mesures de largeur de raie en fonction de la température d'abord sous gaz inerte (hélium) puis sous atmosphère d'oxygène pur.

#### i) Mesure sous hélium

Nous avons reporté dans la Figure IV-11 l'évolution de la largeur de raie RPE du polymère et du tétramère, soumis à une pression d'hélium de 100 mb, en fonction de la température.

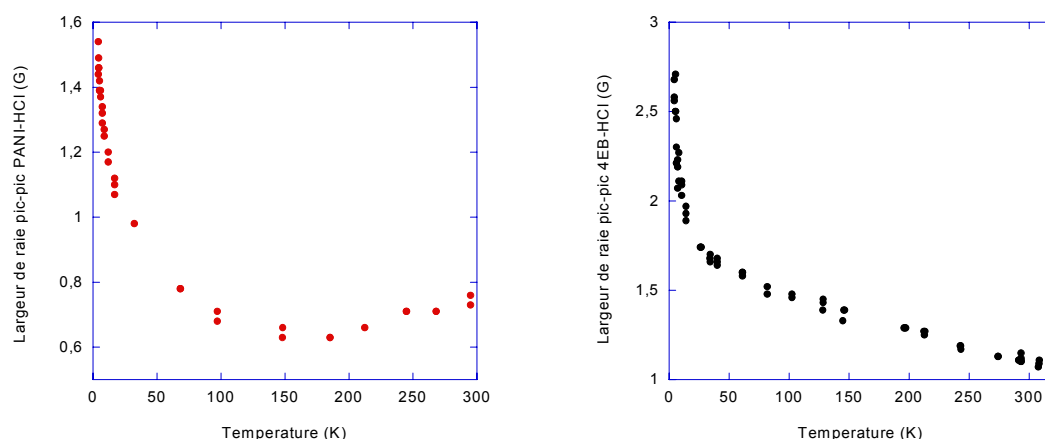


Figure IV-11 : **figure de gauche** : évolution de la largeur de raie pic-pic de la PANI-HCl en fonction de la température et sous pression d'hélium de 100 mb ; **figure de droite** : évolution de la largeur de raie pic-pic du 4EB-HCl en fonction de la température et sous pression d'hélium de 100 mb.

Nous constatons que les comportements observés sur le polymère et le tétramère sont très différents.

Cas de la polyaniline : PANI-HCl (cf. Figure IV-11 de gauche) : la largeur de raie possède un minimum aux alentours de 170 K et par conséquent croît avec la température entre 170 et 300 K. Cette caractéristique a déjà été mise en évidence auparavant, et deux interprétations ont été proposées dans la littérature pour expliquer ce comportement :

- **Interprétation A** : Mizoguchi<sup>24-26</sup> attribue ce comportement au mécanisme d'Elliot<sup>27</sup>. Ce mécanisme a été proposé pour expliquer l'accroissement de la largeur de raie vers les hautes températures dans les métaux. Les contributions habituelles à la largeur de raie sont réduites par la délocalisation des spins électroniques qui entraîne un rétrécissement de la raie. Cependant, les collisions électrons-phonons qui sont à l'origine de la résistivité ( $\rho = \sigma^{-1} \propto T$  dans les métaux) provoquent également des retournement des spins électroniques ce qui se traduit par un raccourcissement du temps de relaxation électronique,  $T_{1e}$ , et un élargissement supplémentaire de la raie RPE proportionnel à la température, et à la résistivité :  $\Delta H_{pp} \propto \sigma^{-1}$ .
- **Interprétation B** : Nechtschein et al.<sup>28, 29</sup> propose de l'attribuer à l'effet d'impuretés paramagnétiques résiduelles dans le matériau, notamment des molécules d'oxygènes définitivement piégées. Selon le mécanisme expliqué dans



le chapitre II, pour une concentration donnée de ces impuretés, l'élargissement provoqué par les interactions d'échange entre spins électroniques et impuretés est proportionnel à la fréquence de saut des spins à l'échelle microscopique. L'accroissement de la largeur de raie observé vers les hautes températures, cohérente avec un processus de conduction microscopique dominé par le « hopping » ;  $\Delta H_{pp} \propto \sigma$ .

Ces deux interprétations présentent des images opposées du processus de conduction à l'échelle microscopique. Dans les deux cas, l'élargissement observé vers les basses températures ( $T < 170$  K) est attribué à une baisse de l'efficacité du rétrécissement par le mouvement.

Cas du tétramère : 4EB-HCl (cf. Figure IV-11 de droite) : il n'y a pas de minimum, la largeur de raie décroît constamment lorsque la température augmente. Les comportements observés dans le polymère et le tétramère à basse température sont identiques. La même interprétation peut être retenue. La situation est différente à haute température. Analysons le cas du tétramère dans le cadre des deux interprétations proposées pour le polymère.

- Dans le cadre de l'interprétation A, il ne peut y avoir d'état métallique à l'échelle microscopique dans le tétramère. Dans ce cas, le comportement des hautes températures se situe dans la continuité des basses températures. Le rétrécissement dû à la fréquence de saut croissante des polarons s'intensifie.
- Dans le cadre de l'interprétation B, la décroissance de la largeur de raie suggère soit que la quantité de molécules d'oxygène piégées est beaucoup plus faible que dans le polymère, voire nulle, et il n'y a pas de justification objective de ce fait, soit que la fréquence de saut plus faible des polarons dans le tétramère conduit à un effet trop faible pour être observable.

Même si plusieurs éléments militent plutôt en faveur de l'interprétation A, rien ne permet d'écarter définitivement la seconde. Les mesures effectuées en fonction de la température et de la pression permettront de clarifier la situation.

## ii) Mesure sous oxygène

L'étude de la dynamique des porteurs de spin en fonction de la température a été entreprise afin de clarifier notre connaissance des processus de conduction à l'intérieur des polymères conducteurs. Pour cela, des relevés de la dépendance thermique de la largeur de raie RPE à différentes pressions d'oxygène ont été effectués. Ces manipulations sont très délicates car la concentration d'oxygène adsorbée par le matériau varie en fonction de la température et de la manière dont les expérimentations sont effectuées (protocole de variation de la température).

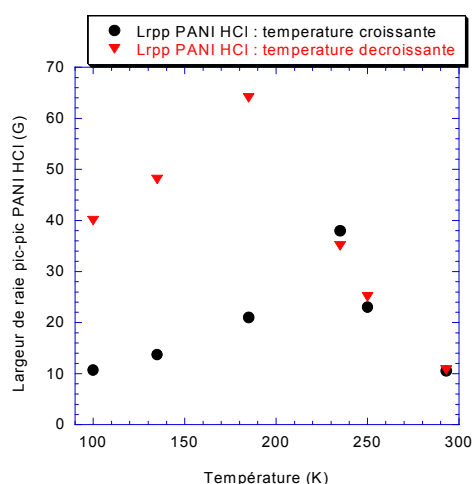


Figure IV-12 : évolution de la largeur de raie RPE en fonction de la température pour une pression de 200 mb.

(●) Protocole 1 ; (▼) Protocole 2.

Protocole 1 (cf. courbe (●) de la Figure IV-12) : après le pompage, une pression donnée d'oxygène est injectée à 300 K. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, on descend de manière très rapide (temps inférieur à deux minutes) la température jusqu'à 100 K afin de « geler » l'état du système. Ensuite, un relevé de largeur de raie est effectué en augmentant la température par pas de 25 K. Pour les températures inférieures à 200 K, nous observons que la largeur de raie n'évolue pas (ou très peu) lorsque la température est stabilisée, ce qui signifie que la concentration en oxygène adsorbée dans le matériau,  $\text{Co}_2$ , est constante. Nous supposons qu'elle est la même qu'à 300 K. Par conséquent, l'évolution de la largeur de raie dans cette gamme de température est uniquement due à la variation des propriétés physiques engendrée par le changement de température de l'échantillon. Pour les températures comprises entre 200 K et 300 K, la largeur de raie évolue (le temps de mise à l'équilibre peut être très long) malgré le fait que la température n'évolue plus. Dans ce cas, le coefficient  $\text{Co}_2$  évolue et il est difficile de tirer des informations quantitatives exploitables des expériences.

Processus 2 (cf. courbe (▼) de la Figure IV-12) : après le pompage, une pression d'oxygène est injectée à 300 K. Cette fois-ci, la descente en température est effectuée de façon progressive et la largeur de raie est mesurée au fur et à mesure. La variation observée dans ces conditions est très différente de celle observée dans le cas du protocole 1. Cette manière de procéder entraîne une variation simultanée de  $\text{Co}_2$  et des propriétés physiques du matériau.

Notre souci a été de vouloir autant que possible garder  $\text{Co}_2$  constant afin de limiter le nombre de paramètres du problème. Nous avons choisi le protocole 1 et des temps d'expériences les plus courts possibles (inférieurs à 1h30) afin de minimiser l'évolution de  $\text{Co}_2$ .

Nous avons effectué des mesures dans les deux composés, selon le protocole 1 et pour différentes pressions d'oxygène. A partir de ces données, nous avons pour chaque composé un réseau de courbes  $\delta(\Delta H)$  en fonction de  $P_{\text{O}_2}$  (pression d'oxygène) à différentes

température (cf. Figure IV-13). La pente de ces courbes permet une estimation relative de la fréquence de diffusion des porteurs de spin.

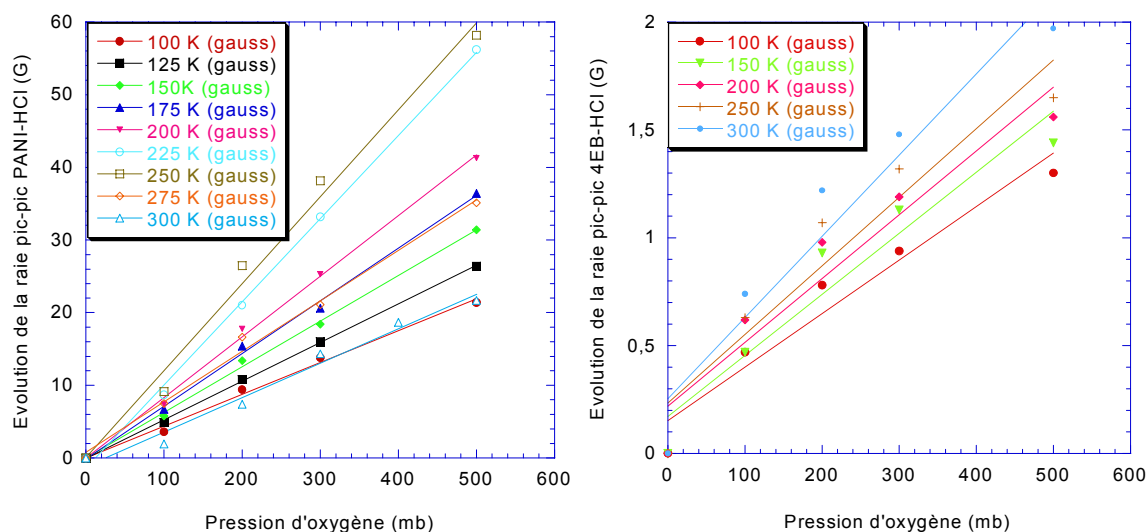


Figure IV-13 : **figure de gauche** : élargissement de la raie RPE de la PANI-HCl en fonction de la pression d'oxygène et de la température ; **figure de droite** : élargissement de la raie RPE du 4EB-HCl en fonction de la pression d'oxygène et de la température.

Sur la Figure IV-14, nous avons porté, pour la PANI-HCl, à la fois l'évolution de la largeur de raie mesurée sous hélium et la variation relative de la diffusion des polarons en unités arbitraires estimée à partir de l'effet de l'oxygène, en fonction de la température (pente des courbes de la Figure IV-13).

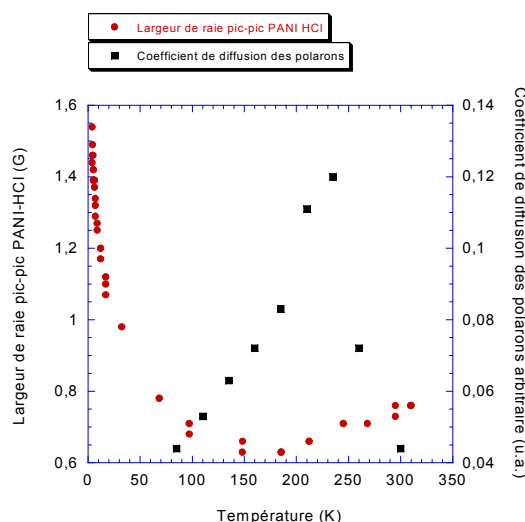


Figure IV-14 : (●) évolution de la largeur de raie de PANI-HCl, sous hélium et en fonction de la température ; (■) valeurs arbitraires de la fréquence de diffusion déterminées à partir des pentes des courbes de la largeur de raie en fonction de la température.

Il est clair que l'incertitude sur les résultats obtenus avec l'oxygène entre 200 et 300 K (à l'exception du point 300 K) est importante. Néanmoins, nous pouvons affirmer qu'un

maximum de la fréquence de diffusion des spins électroniques existe entre 200 et 300 K (estimé ici à 225 K). Si l'on rapproche ce résultat de l'évolution de la largeur de raie sous hélium (minimum voisin de 170 K), cela constitue un argument fort en faveur de l'interprétation A, faisant appel au mécanisme d'Elliot, et par conséquent en faveur d'un état métallique à l'échelle microscopique. Le décalage entre le minimum d'une courbe (largeur de raie) et le maximum de l'autre (fréquence de diffusion) pourrait provenir d'une variation non négligeable de la quantité d'oxygène adsorbée,  $\text{CO}_2$ , malgré les précautions prises.

Les données similaires recueillies sur le tétramère d'aniline ont été portées sur la Figure IV-15. Deux constatations s'imposent :

- la cohérence de l'évolution de ces deux quantités qui affichent une évolution monotone en fonction de la température.
- la différence intrinsèque de comportement entre le tétramère et le polymère à haute température ( $T > 170\text{-}200\text{ K}$ ).

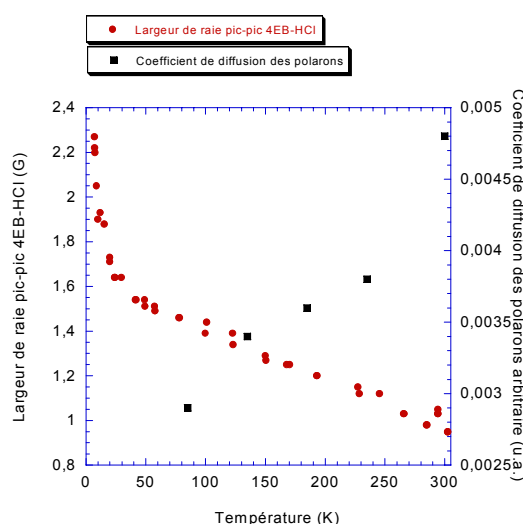


Figure IV-15 : (●) évolution de la largeur de raie du 4EB-HCl, sous hélium, en fonction de la température ; (■) valeurs arbitraires de la fréquence de diffusion déterminées à partir des pentes des courbes de la largeur de raie en fonction de la température.

A la lumière de ces données, il apparaît que la fréquence de diffusion des polarons croît de manière monotone avec la température dans le tétramère, ce qui exclut tout comportement métallique. Cependant, nous n'observons pas d'élargissement de la raie RPE sous hélium dû à une éventuelle présence d'oxygène piégé, ce qui suggère une concentration très faible.

Ces nouveaux résultats, même s'ils n'écartent pas totalement l'interprétation B pour expliquer l'élargissement de la raie RPE observé dans le polymère, constituent un faisceau d'arguments forts en faveur de l'interprétation A, et donc de l'existence d'un comportement métallique à l'échelle microscopique.

### IV.3.c – Temps de relaxation nucléaire $T_1$

Nous avons constaté précédemment à partir des mesures semi-quantitatives effectuées par RPE, que la fréquence de diffusion des porteurs de spin (et par conséquent la conductivité microscopique) est environ un ordre de grandeur plus élevée dans le polymère que dans le tétramère.

Les mesures de relaxation nucléaire vont, de manière indirecte, nous permettre de préciser ces données sur le plan quantitatif et sur la présence d'une éventuelle anisotropie du mouvement. Rappelons que le temps de relaxation spin-réseau nucléaire,  $T_1$ , est relié au spectre du mouvement,  $f(\omega)$ , par l'expression suivante :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{c}{4} \left[ \frac{3}{5}d^2 f(\omega_n) + \left( a^2 + \frac{7}{5}d^2 \right) f(\omega_e) \right]$$

Équation IV-7

Où  $c$  est la concentration en spins électroniques,  $a$  est le couplage hyperfin scalaire,  $d$  est le couplage hyperfin dipolaire et  $\omega_n$  et  $\omega_e$  sont les fréquences de Larmor nucléaire et électronique

Dans le cas des deux composés étudiés, les spins nucléaires sont des protons. Les couplages hyperfins scalaires et dipolaires ont été estimés de la façon suivante : on suppose que l'extension du polaron correspond à un motif aniline et que le polaron est uniformément délocalisé sur celui-ci<sup>30</sup>. Quant aux couplages dipolaire,  $d$ , nous l'avons pris égal à  $a/2$ . Cette estimation est généralement admise dans les carbones aromatiques et a été confirmée expérimentalement dans le cas de la polyaniline<sup>31, 32</sup>.

Cela conduit à :

$$a = 5,88 \times 10^7 \text{ rad/s} = 3,3 \text{ gauss.}$$

$$d = 2,94 \times 10^7 \text{ rad/s} = 1,7 \text{ gauss.}$$

La concentrations en spins électroniques déterminées précédemment par RPE et par susceptomètre à SQUID sont de :

$$c = 4,5 \pm 0,6 \times 10^{-2} \text{ spins par cycle pour la PANI-HCl.}$$

$$c = 7,5 \pm 0,6 \times 10^{-2} \text{ spins par cycle pour le 4EB-HCl.}$$

La variation du taux de relaxation nucléaire normalisé par la concentration en spins électroniques,  $1/(cT_1)$ , est portée en fonction de l'inverse de la racine carrée de la fréquence,  $\omega_n^{-1/2}$ , sur la Figure IV-16 pour le polymère et pour le tétramère. Dans ce type de diagramme, une diffusion quasi-unidimensionnelle (quasi-1D) des spins électroniques, dont le spectre de mouvement est de type  $f(\omega) \propto \omega^{-1/2}$  (cf. chapitre II), conduit à un comportement linéaire.

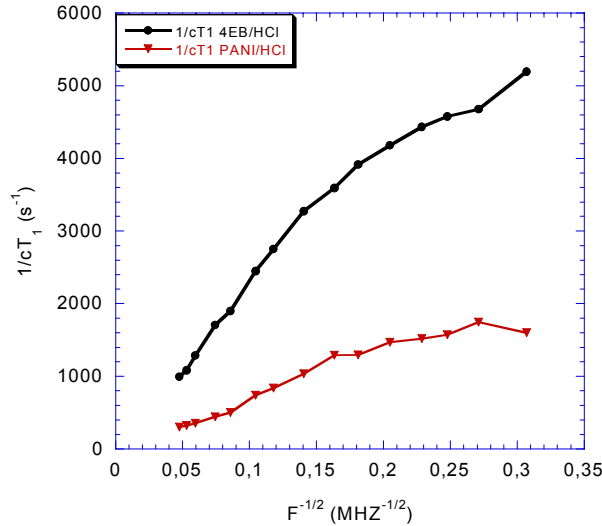


Figure IV-16 : temps de relaxation  $T_1$  normalisé par la concentration en spin électronique en fonction de la fréquence.

D'une première analyse de la Figure IV-16, il apparaît que :

1. les comportements observés dans les deux matériaux sont qualitativement similaires, marqués par une variation linéaire vers les hautes fréquences (partie gauche de la courbe) et par un infléchissement sensible vers les basses fréquences.
2. le taux de relaxation réduit, est environ un demi ordre de grandeur plus élevé dans le tétramère que dans le polymère.

La forte dépendance en fréquence de  $T_1^{-1}$ , indique clairement que la diffusion des spins électroniques à l'échelle microscopique n'est pas isotrope (3D). Un mouvement fortement anisotrope (quasi-1D) paraît a priori le plus probable pour rendre compte de ces données. Le point 2 indique que la fréquence de diffusion est plus élevée dans le polymère que dans le tétramère.

De l'allure des courbes de la Figure IV-16, il est difficile de déterminer à priori quelle est la fréquence de coupure,  $\omega_c$ , qui marque le passage entre le comportement 1D à haute fréquence et le comportement 3D à basse fréquence. Dans un premier temps, nos résultats seront analysés dans deux hypothèses. Premièrement, on supposera que la fréquence de coupure se situe dans la plage des fréquences de Larmor nucléaires et deuxièmement, on envisagera que cette transition s'effectue dans la plage de fréquences de Larmor électroniques. Dans une troisième étape, les données expérimentales seront ajustées de façon numérique sans aucune hypothèse, en considérant les expressions complètes de  $f(\omega)$  (cf. chapitre II)

### i) Hypothèse de forte anisotropie

La fréquence de coupure ( $\omega_c = D_{\perp}/2$ ), où  $D_{\perp}$  est la fréquence de diffusion transverse, est supposée comprise dans la plage des fréquences nucléaires. Cela se traduit par un changement de comportement du spectre de mouvement  $f(\omega)$  (cf. Figure IV-17).

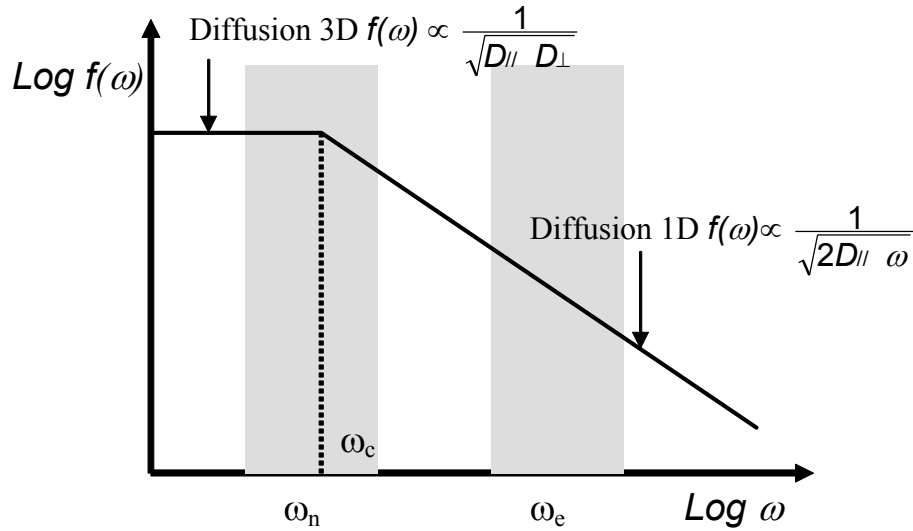


Figure IV-17 : représentation du spectre de mouvement dans le cas d'une pulsation de coupure ( $\omega_c$ ) dans la fenêtre des pulsations nucléaires.

On parlera d'hypothèse de forte anisotropie car le rapport  $D_{//}/D_{\perp}$  est nécessairement élevé ( $> 1000$ ). L'analyse des courbes peut être décomposée en deux parties.

### Les hautes fréquences

Dans cette hypothèse, la diffusion est supposée 1D dans les deux plages de fréquences ( $\omega_n$  et  $\omega_e$ ). L'expression générale de  $f(\omega)$  se simplifie de la façon suivante :

$$f(\omega_n) \approx \frac{1}{\sqrt{2D_{//}\omega_n}} \text{ et } f(\omega_e) \approx \frac{1}{\sqrt{2D_{//}\omega_e}}$$

Équation IV-8

La variation attendue de  $\frac{1}{T_1}$  en fonction de  $\omega^{-1/2}$  est linéaire. De la pente de la droite  $\Delta_{hf}$  (cf. figure IV-13) est extrait le coefficient de diffusion parallèle  $D_{//}$ .

- $D_{//}^{\text{poly}} = 3,6 \pm 1,8 \cdot 10^{13}$  rad/s dans le polymère.
- $D_{//}^{\text{tétra}} = 5,7 \pm 2,8 \cdot 10^{12}$  rad/s dans le tétramère.

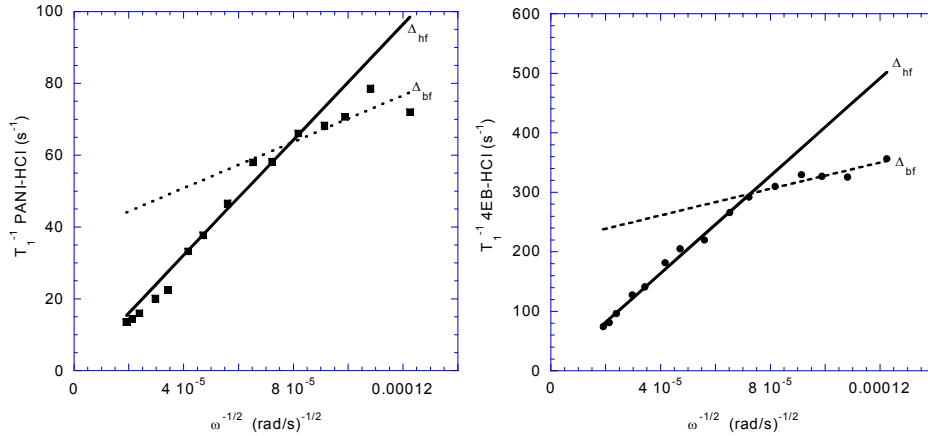


Figure IV-18 : **figure de gauche (■)** : points de mesures de  $T_1^{-1}$  de la PANI-HCl et ajustement par les droites  $\Delta_{hf}$  et  $\Delta_{bf}$  dans le cas de la forte anisotropie ; **figure de droite (●)** : points de mesures de  $T_1^{-1}$  de la 4EB-HCl et ajustement par les droites  $\Delta_{hf}$  et  $\Delta_{bf}$  dans le cas de la forte anisotropie.

Théoriquement, la droite ajustée sur les points haute fréquence  $\Delta_{hf}$  devrait passer par l'origine. Ce n'est pas le cas dans les deux composés, une cause possible de ce comportement peut se situer dans la délocalisation des polarons sur plusieurs cycles aniline.

### Les basses fréquences

Dans l'hypothèse de forte anisotropie, la diffusion est supposée 1D dans la plage de  $\omega_e$ , et 3D dans la plage de  $\omega_n$ . Les expressions du spectre du mouvement peuvent se mettre sous la forme simplifiée suivante :

$$f(\omega_n) \approx \frac{1}{\sqrt{D_{//}D_{\perp}}} \text{ et } f(\omega_e) \approx \frac{1}{\sqrt{2D_{//}\omega_e}}$$

Équation IV-9

Dans ce cas, la variation attendue de  $1/T_1$  est une fonction affine de la forme  $A\omega^{-1/2} + B$ . Après ajustement des points expérimentaux, de la pente de la droite  $\Delta_{bf}$  (cf. Figure IV-18) on en extrait le coefficient de diffusion  $D_{//}$ , et  $D_{\perp}$  est déduit de l'ordonnée à l'origine. Nous obtenons :

- $D_{//}^{\text{poly}} = 2,0 \pm 1,0 \cdot 10^{13} \text{ rad/s}$  et  $D_{\perp}^{\text{poly}} = 1,2 \pm 0,6 \cdot 10^9 \text{ rad/s}$ .
- $D_{//}^{\text{tétra}} = 4,7 \pm 2,0 \cdot 10^{12} \text{ rad/s}$  et  $D_{\perp}^{\text{tétra}} = 4,3 \pm 2,2 \cdot 10^8 \text{ rad/s}$ .

### Transition 1D-3D

L'intersection des droites  $\Delta_{hf}$  et  $\Delta_{bf}$  détermine la fréquence de coupure,  $\omega_c$ , relié au coefficient de diffusion transverse ;  $\omega_c = D_{\perp}/2$ . Nous obtenons :



- $D_{\perp}^{\text{poly}} = 3,2 \pm 1,6 \cdot 10^8 \text{ rad/s.}$
- $D_{\perp}^{\text{tétra}} = 3,8 \pm 1,6 \cdot 10^8 \text{ rad/s.}$

Les estimations issues de deux déterminations indépendantes de chacun des coefficients de diffusion sont cohérentes entre elles et avec l'hypothèse de départ de forte anisotropie. La dispersion des valeurs est tout à fait compatible avec les incertitudes des mesures et celle sur les couplages hyperfins. En résumé, nous avons :

Matériau	$D_{//}$ Rad/s	$D_{\perp}$ Rad/s
PANI-HCl	$2,8 \pm 1,0 \cdot 10^{13}$	$7,5 \pm 4,5 \cdot 10^8$
4EB-HCl	$5,2 \pm 2,0 \cdot 10^{12}$	$4,0 \pm 2,0 \cdot 10^8$

Tableau IV-3 : récapitulatif des valeurs des coefficients de diffusion parallèle et transverse du polymère et du tétramère d'aniline dopés HCl, dans le cadre de l'hypothèse de forte anisotropie.

## ii) Hypothèse de faible anisotropie

La fréquence de transition entre la diffusion 1D et la diffusion 3D est supposée se situer dans la plage des fréquences de Larmor électroniques (*cf.* Figure IV-19). Puisque par hypothèse  $D_{\perp}$  est supposé compris entre  $4 \cdot 10^{10}$  et  $2 \cdot 10^{12}$  rad/s, le rapport  $D_{//}/D_{\perp}$  attendu est nécessairement beaucoup plus faible. Comme dans le cas précédent, l'analyse des courbes est décomposée en deux parties.

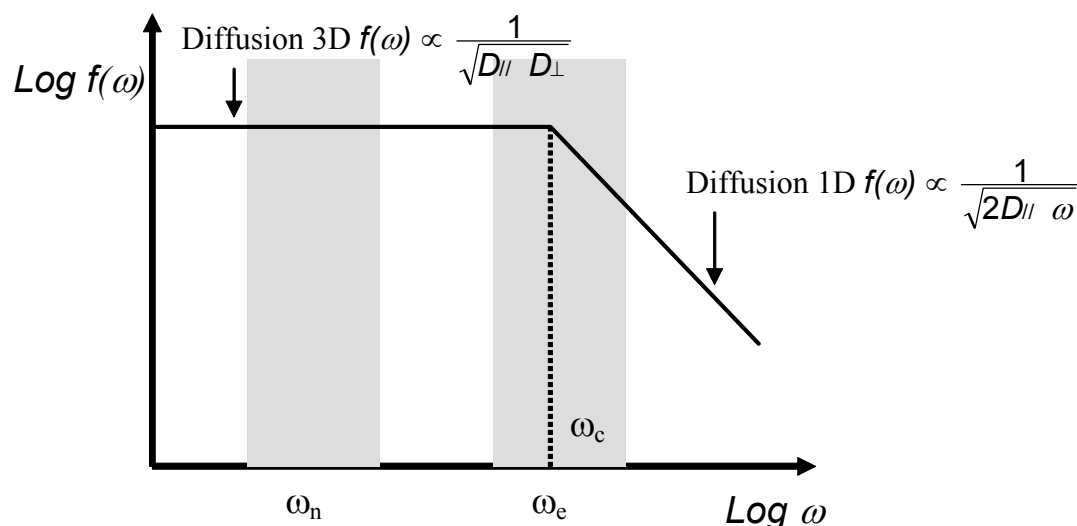


Figure IV-19 : représentation du spectre de mouvement dans le cas d'une pulsation de coupure ( $\omega_c$ ) dans la fenêtre des pulsations électroniques.

## Les hautes fréquences

Dans cette hypothèse, la diffusion est supposée 3D dans la plage des fréquences  $\omega_n$ , et le spectre est indépendant de la fréquence (contribution constante à  $T_1^{-1}$ ). Sur la plage des fréquences électroniques,  $\omega_e$ , la diffusion des spins est 1D. Les expressions associées de  $f(\omega)$  sont les suivantes :

$$f(\omega_n) \approx \frac{1}{\sqrt{D_{//}D_{\perp}}} \text{ et } f(\omega_e) \approx \frac{1}{\sqrt{2D_{//}\omega_e}}$$

Équation IV-10

De nouveau, la variation attendue de  $1/T_1$  est une fonction affine de la forme  $C\omega^{-1/2} + D$ , dont la droite  $\Delta_{hf}$  correspond au meilleur ajustement. La valeur de  $D_{//}$  est tirée de la pente de  $\Delta_{hf}$ , et  $D_{\perp}$  est déduit de l'ordonnée à l'origine (cf. Figure IV-20). Nous observons :

- $D_{//}^{\text{poly}} = 2,4 \pm 1,2 \cdot 10^{12} \text{ rad/s}$  et  $D_{\perp}^{\text{poly}} = \text{impossible à déterminer}$ .
- $D_{//}^{\text{tétra}} = 4,7 \pm 2,4 \cdot 10^{11} \text{ rad/s}$  et  $D_{\perp}^{\text{tétra}} = 4,0 \pm 2,0 \cdot 10^{12} \text{ rad/s}$ .

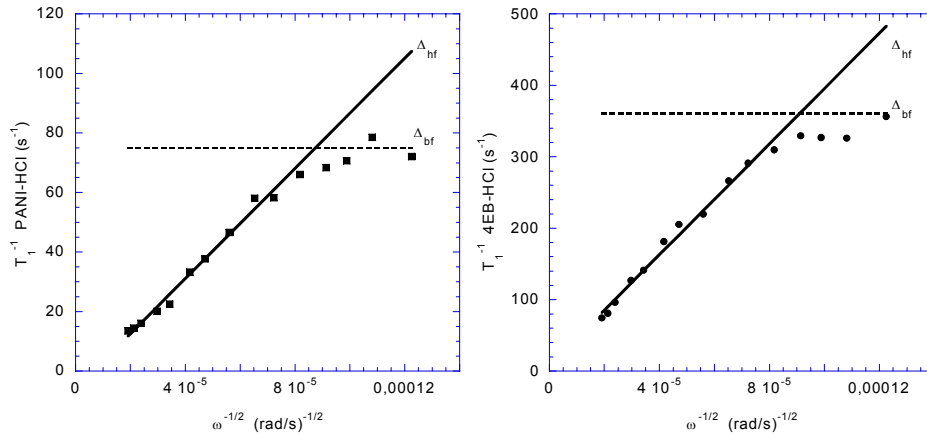


Figure IV-20: **figure de gauche (■)** : points de mesures de  $T_1^{-1}$  de la PANI-HCl et ajustement par les droites  $\Delta_{hf}$  et  $\Delta_{bf}$  dans le cas de la faible anisotropie ; **figure de droite (●)** : points de mesures de  $T_1^{-1}$  de la 4EB-HCl et ajustement par les droites  $\Delta_{hf}$  et  $\Delta_{bf}$  dans le cas de la faible anisotropie.

Il est impossible de déterminer  $D_{\perp}^{\text{poly}}$  car l'ordonnée à l'origine de la droite  $\Delta_{hf}$  est négative. L'origine peut venir de la délocalisation des polarons. Dans le cas du 4EB-HCl, le  $D_{\perp}$  est supérieur à  $D_{//}$ , ce qui est incohérent avec l'hypothèse d'une diffusion quasi-1D.

### Les basses fréquences

Dans les deux plages de fréquences, la diffusion est supposée 3D. Cela se traduit par un spectre  $f(\omega)$  indépendant de la fréquence (droite  $\Delta_{bf}$ ). Il s'écrit sous la forme :

$$f(\omega_n) \text{ et } f(\omega_e) \approx \frac{1}{\sqrt{D_{//}D_{\perp}}}$$

Équation IV-11

Ce comportement est décrit par une droite horizontale dans le diagramme choisi. De l'ordonnée à l'origine de cette droite  $\Delta_{bf}$ , on déduit le produit  $D_{//} \times D_{\perp}$ , soit :

- $D_{//} \times D_{\perp}^{\text{poly}} = 6,1 \pm 3,0 \cdot 10^{22} \text{ rad/s.}$
- $D_{//} \times D_{\perp}^{\text{tétra}} = 7,3 \pm 3,6 \cdot 10^{22} \text{ rad/s.}$

**Transition 1D-3D**

De l'intersection des droites  $\Delta_{hf}$  et  $\Delta_{bf}$ , nous obtenons :

- $D_{\perp}^{\text{poly}} = 1,7 \pm 0,8 \cdot 10^{11} \text{ rad/s.}$
- $D_{\perp}^{\text{tétra}} = 1,6 \pm 0,8 \cdot 10^{11} \text{ rad/s.}$

A partir des différentes données indépendantes, on peut tirer les estimations suivantes :

Matériau	$D_{//}$ Rad/s	$D_{\perp}$ Rad/s
PANI-HCl	$1,3 \pm 1,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \pm 0,9 \cdot 10^{11}$
4EB-HCl	$4,6 \pm 2,0 \cdot 10^{11}$	De $1,5 \cdot 10^{11}$ à $4,0 \cdot 10^{12}$

Tableau IV-4 : récapitulatif des valeurs des coefficients de diffusion parallèle et transverse du polymère et du tétramère d'aniline dopés HCl dans le cadre de l'hypothèse de faible anisotropie.

L'hypothèse de faible anisotropie est plausible dans le cas du polymère mais les incertitudes sur les coefficients de diffusion sont considérables et lui donnent une faible crédibilité. Dans le cas du tétramère, cette hypothèse peut déjà être écartée car elle conduit à une incohérence.

**iii) Analyse numérique globale**

Aucune hypothèse n'est faite sur la localisation de la fréquence de coupure (plages  $\omega_n$  et  $\omega_e$ ). On utilise l'expression générale du spectre du mouvement dans le cas d'une diffusion quasi-1D :

$$f(\omega) = \frac{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{D_{\perp}}\right)^2}}{\sqrt{2D_{//}D_{\perp} \left[1 + \left(\frac{\omega}{D_{\perp}}\right)^2\right]}}$$

Équation IV-12

L'ajustement des points expérimentaux par les expressions de  $T_1^{-1}$  (Équation IV-7) et de  $f(\omega)$  (Équation IV-12) est effectué par le logiciel Kaleidagraph. Un couple de valeurs de départ de  $D_{//}$  et  $D_{\perp}$  lui sont imposées (respectivement  $1 \cdot 10^{13}$  et  $1 \cdot 10^8$ ) lors de la procédure de l'ajustement. Elle converge très rapidement vers les couples des valeurs suivants :

Matériau	$D_{//}$ Rad/s	$D_{\perp}$ Rad/s
PANI-HCl	$6,5 \pm 2,0 \cdot 10^{13}$	$1,8 \pm 0,8 \cdot 10^8$

4EB-HCl	$5,6 \pm 1,7 \cdot 10^{12}$	$2,6 \pm 0,8 \cdot 10^8$
---------	-----------------------------	--------------------------

Tableau IV-5 : récapitulatif des valeurs des coefficients de diffusion parallèle et transverse du polymère et du tétramère d'aniline dopés HCl, dans le cadre de l'ajustement numérique global.

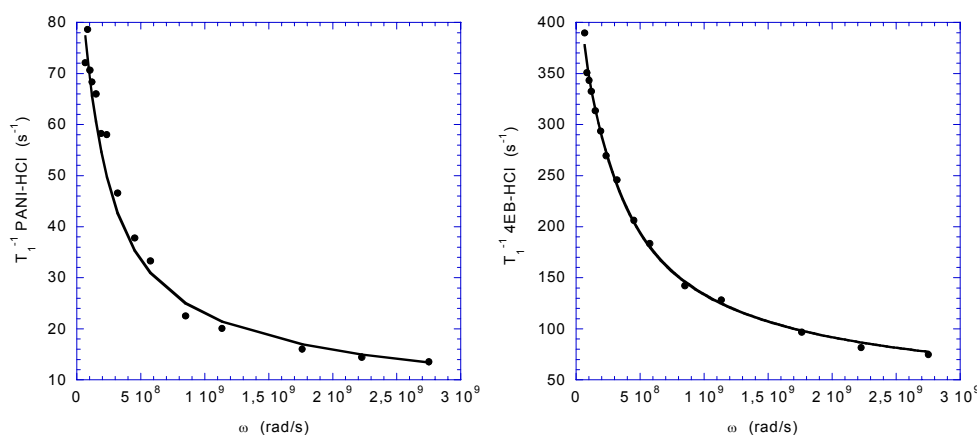


Figure IV-21 : ajustement des points expérimentaux avec la formule généralisée de  $f(\omega)$ .

Comme on peut constater sur la Figure IV-21, les courbes ajustées rendent très bien compte des données expérimentales, notamment dans le tétramère. Ces ajustements sont représentés en fonction de l'échelle linéaire pour mieux rendre compte des points à hautes fréquences (points les plus précis).

Les couples ( $D_{//}$  et  $D_{\perp}$ ) obtenus ont des valeurs voisines de celles obtenues en première analyse dans le cadre de l'hypothèse de forte anisotropie, ce qui conforte définitivement cette hypothèse dans les deux composées.

Dans le polymère, cette anisotropie vaut  $D_{//}^{\text{poly}}/D_{\perp}^{\text{poly}} \approx 3,5 \cdot 10^5$ . Bien qu'une valeur aussi élevée soit difficile à interpréter physiquement, elle est en accord avec les résultats obtenus précédemment<sup>30</sup>. D'autre part, une anisotropie dans le polymère est attendue si l'on se réfère au intégrale de transfert électroniques qui sont entre 1 et 2 ordres de grandeur plus élevées le long de la chaîne que d'une chaîne à l'autre. L'association de  $D_{//}^{\text{poly}}$  à la diffusion intra-chaîne (le long de la chaîne) et de  $D_{\perp}^{\text{poly}}$  à la diffusion inter-chaîne se fait donc naturellement.

Dans le tétramère, l'anisotropie est certes moins élevée,  $D_{//}^{\text{tétra}}/D_{\perp}^{\text{tétra}} \approx 2,2 \cdot 10^4$ , mais elle apparaît plus difficilement explicable. La diffusion le long d'un tétramère n'ayant pas de sens, ce résultat suggère qu'il existe une direction privilégiée, tout au moins dans les zones organisées, le long de laquelle le recouvrement des orbitales  $\pi$  entre tétramères est important, et qui par conséquent favorise la diffusion des polarons. La structure cristallographique du tétramère se trouve au centre de la question. Or celle-ci (*c.f.* chapitre IV.1.d – ) est difficile à déterminer. Cependant, la structure Pc2a de la forme ES II du polymère pourrait permettre un bon recouvrement des orbitales dans la direction perpendiculaire au plan moyen des tétramères. Une autre hypothèse serait d'imager une structure dans laquelle les tétramères s'organisent en chapelets pour former de pseudo-chaînes. Celle-ci suppose implicitement que la structure du tétramère soit voisine de celle du polymère ce qui semble peu probable au vu des résultats de diffraction des RX. Cette question reste en suspens.

Au-delà de l'origine de l'anisotropie, il reste que le coefficient de diffusion le plus élevé,  $D_{//}$  est un ordre de grandeur plus élevé dans le polymère que dans le tétramère ce qui confirme et conforte les résultats obtenus par RPE.

L'analyse des résultats de dynamique de spin a montré un mouvement des polarons et une diffusion possédant une forte anisotropie. De ces coefficients ( $D_{//}$  et  $D_{\perp}$ ), on peut estimer des conductivités microscopiques ( $\sigma_{//}^{\text{micro}}$  et  $\sigma_{\perp}^{\text{micro}}$ ). Pour cela il nous faut déterminer un nouveau coefficient de diffusion intra-chaînes  $D_{//}$  (ou inter-chaînes  $D_{\perp}$ ) et la mobilité leur étant associée  $\mu_{//}$  (ou  $\mu_{\perp}$ ). On utilisera les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} D_{//} &= D_{//} \cdot a^2 \\ \mu_{//} &= \frac{e \cdot D_{//}}{k_B \cdot T} \\ \sigma_{//} &= c \cdot e \cdot \mu_{//} \end{aligned}$$

Équation IV-13

Où  $a$  est la distance entre deux motifs voisins (4,8 Å),  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $c$  le nombre de porteurs.

Matériau	PANI-HCl	4EB-HCl
$D_{//}$ (Rad/s)	$6,5 \cdot 10^{13}$	$5,6 \cdot 10^{12}$
$D_{\perp}$ (Rad/s)	$1,8 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^8$
$D_{//}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
$D_{\perp}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$
$\mu_{//}$	5,8	0,5
$\mu_{\perp}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
$\sigma_{//}^{\text{micro}}$ (S/cm)	$2,7 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^2$
$\sigma_{\perp}^{\text{micro}}$ (S/cm)	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

Tableau IV-6 : récapitulatif des données microscopiques pour les deux composés étudiés.

Le traitement des données microscopiques montre des conductivités très élevées dans les deux composées. Ces valeurs seront ensuite comparées à la conductivité macroscopique.

#### IV.4 – Dynamique de charge à l'échelle macroscopique

Après l'étude des deux systèmes à l'échelle microscopique nous présentons, dans cette partie, les résultats de l'étude de la conductivité macroscopique. Parmi les questions qui se posent

citons en deux. Dans le polymère, nous avons mis en évidence une conductivité microscopique de type métallique, retrouve t'on ce comportement à l'échelle macroscopique ? De plus, la différence observée sur la conductivité microscopique entre le polymère et le tétramère va-t-elle se retrouver sur la conductivité macroscopique ?

#### IV.4.a – La conductivité macroscopique : résultats expérimentaux

Les mesures de conductivité à température variable ont été réalisées sur des lamelles (coupées à partir d'une pastille) et les résultats ont été complétés par des expériences à température ambiante sur des pastilles ( $\Phi = 13$  mm).

Les valeurs de la conductivité à 300 K sont les suivantes :

- $\sigma_{300}^{\text{poly}} \sim 5 \pm 1$  S/cm pour la PANI-HCl.
- $\sigma_{300}^{\text{tétra}} \sim 2,5 \pm 1 \cdot 10^{-2}$  S/cm pour le 4EB-HCl.

Les valeurs de  $\sigma_{300}$  de la PANI-HCl sont en accord avec les nombreuses études déjà réalisées sur ce composé<sup>10, 15, 33-35</sup>. On constate une différence de deux ordres de grandeurs entre les deux valeurs de conductivité macroscopique. Rappelons que cette différence était d'un ordre de grandeur pour la conductivité microscopique.

La Figure IV-22 montre l'évolution de la conductivité macroscopique en fonction de la température dans les deux composés. Les valeurs sont normalisées par la conductivité à 300 K qui dans les deux cas se trouve être la conductivité maximale. On peut tout de suite constater qu'il n'y a pas de comportement métallique à l'échelle macroscopique :  $\sigma$  croît de façon monotone avec la température.

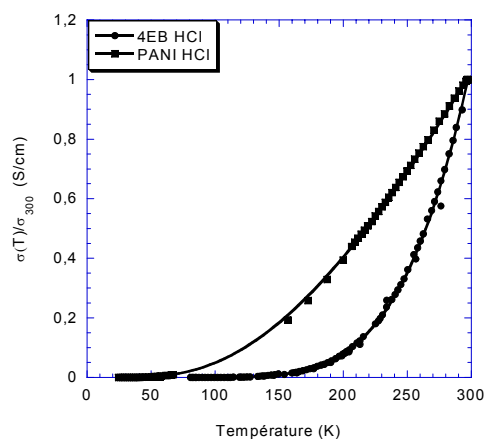


Figure IV-22 : représentation linéaire de la dépendance thermique de la conductivité normalisée par la valeur à 300 K.

Lorsque la conduction est contrôlée par des processus de saut, elle est généralement décrite par une loi du type<sup>36, 37</sup> :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right]$$

Équation IV-14

Dans laquelle la signification de certains paramètres et leur valeur dépend du modèle considéré (*cf.* chapitre II).

Des ajustements ont été réalisés en laissant libre la valeur de l'exposant  $\gamma$ . Nous obtenons  $\gamma = 0,69$  dans le cas de la PANI-HCl et  $\gamma = 0,53$  dans le cas du 4EB-HCl. Considérant d'une part que deux des modèles les plus invoqués dans ce type de matériaux, le modèle de Variable Range Hopping quasi-1D (VRH-1D)<sup>38</sup> et le modèle de sauts entre grains conducteurs (ou métalliques) (CELT)<sup>36</sup> ou sa version adaptée au cas des îlots polaroniques<sup>39</sup> conduisent à une valeur de  $\gamma = 0,5$  et d'autre part que l'analyse des données de dynamique de spin privilégie un fort caractère anisotrope (quasi-1D), nous avons choisi de fixer l'exposant  $\gamma$  à 0,5.

Sur les graphiques de la Figure IV-23, on peut constater que la loi donnée par l'Équation IV-14 avec  $\gamma = 0,5$  rend très bien compte des données expérimentales dans le tétramère. Le résultat est moins bon dans le polymère.

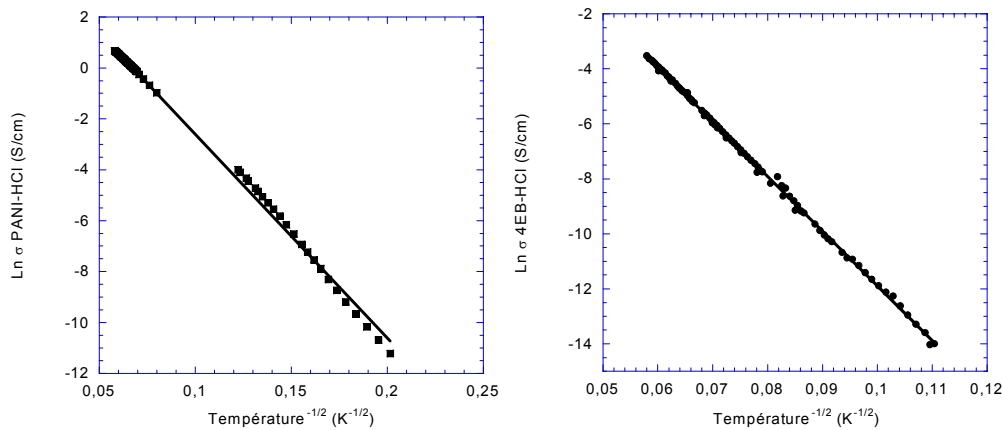


Figure IV-23 : ajustement des points expérimentaux avec la loi générale de hopping avec un  $\gamma = 0,5$  ; **figure de gauche** : PANI-HCl ; **figure de droite** : 4EB-HCl.

#### IV.4.b – Analyse des résultats dans le cadre de deux modèles

Cette analyse permet dans chacun des modèles, VRH quasi-1D et CELT de relier la pseudo énergie d'activation,  $T_0$ , à des paramètres microscopiques.

##### i) Désordre hétérogène : le modèle CELT

A l'origine, le modèle CELT permet de modéliser la conductivité dans les matériaux conducteurs granulaires. Dans le cas des polymères conducteurs le modèle est généralement adapté en considérant soit que le matériau est constitué de zones organisées très conductrices incluses dans une matrice amorphe pas conductrice, soit d'îlots polaroniques séparés par des



zones moins ou peu dopées. Dans ce modèle, le paramètre,  $T_0$ , est essentiellement lié à la taille des différents domaines :

$$T_0 = \frac{8U}{k_B} \cdot \frac{d^2}{r^2} \cdot \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{d}{r}}$$

Équation IV-15

Où  $d$  représente le diamètre moyen des îlots conducteurs,  $r$  la distance entre les îlots,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $U$  l'interaction coulombienne de l'ordre de l'eV dans ces systèmes<sup>39</sup>.

A partir de  $T_0$ , et en prenant comme hypothèse que la taille des zones conductrices,  $d$ , correspond à la longueur de cohérence des zones cristallines tirée des résultats de diffraction des RX, nous avons estimé la distance  $r$ , entre îlots dans deux cas :  $U = 1$  et  $2$  eV, valeur typique<sup>40</sup> (cf. Tableau IV-7).

Désignation	$U$ (eV)	$T_0$ (K)	$d$ (nm)	$r$ (nm)
PANI-HCl	1	6416	$\approx 7$	$\approx 1,6$
	2	6416	$\approx 7$	$\approx 1,1$
4EB-HCl	1	39601	$\approx 6,2$	$\approx 4,5$
	2	39601	$\approx 6,2$	$\approx 2,8$

Tableau IV-7 : détermination de la taille des zones cristallisées et amorphes.

Les résultats obtenus sont plausibles dans le cas du polymère. Dans le cas du tétramère, la valeur élevée de la distance entre îlots conducteurs,  $r$ , de l'ordre de 3 à 4 nm laisse un peu perplexe quant à la compatibilité du modèle avec une conductivité de  $10^{-2}$  S/cm. A l'inverse, le fait que le rapport des volumes des sphères centrées sur un îlots conducteur et ayant pour diamètre  $d$  et  $(d+r)$  (en utilisant la moyenne des valeurs de  $r$ ) est de 0,54 dans le cas du polymère et de 0,2 dans le cas du tétramère, ce qui correspond assez précisément aux valeurs de l'indice de cristallinité déterminé par la diffraction des RX (0,55 et 0,28 respectivement) conforte ce modèle.

## ii) Désordre homogène : le modèle VRH quasi-1D

Si l'on considère l'image du désordre homogène en faisant appel au modèle de conduction par sauts à portée variable (VRH) dans un système quasi-1D, le paramètre  $T_0$  est relié à la longueur de délocalisation des polarons,  $\alpha^{-1}$ , de la façon suivante :

$$T_0 = \frac{8\alpha}{zk_B N(E_F)}$$

Équation IV-16

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $N(E_F)$  la densité d'états au niveau de Fermi et  $z$  le nombre de chaînes voisines.

On considère que le nombre de chaînes voisines  $z$  est égale à 4 et que la densité d'états au niveau de Fermi  $N(E_F)$  est respectivement de 6,1 et 8,3 états/eV/4 cycles pour le polymère et pour le tétramère. Nous en déduisons une estimation de la longueur de délocalisation des polarons qui est de 1,2 nm pour la PANI-HCl et de 0,14 nm pour le 4EB-HCl. Cette valeur représente une délocalisation sur environ 3 cycles dans le cas du polymère, ce qui est plausible. Par contre, dans le tétramère, cette valeur est inférieure à la taille d'un cycle aromatique, ce qui est physiquement irréaliste.

### iii) Discussion

A la lumière des résultats obtenus par les méthodes de dynamique de spin, il apparaît que l'image du désordre hétérogène permet de mieux prendre en compte l'ensemble des données :

- cette image est compatible avec l'existence d'une conductivité microscopique plus élevée que la conductivité macroscopique.
- le rapport plus élevé entre conductivités microscopique et macroscopique ( $\sigma_{\text{micro}}/\sigma_{\text{macro}}$ ) observé dans le tétramère par rapport au polymère peut être attribué à un taux de cristallinité plus faible, et donc une plus forte présence de zones ordonnées.
- l'expression la plus simple de la conductivité macroscopique fait intervenir les conductivités des zones conductrices et des zones isolantes (*cf.* chapitre II).

$$\sigma^{-1} = (\alpha\sigma_1)^{-1} + (\alpha\sigma_2)^{-1}$$

Équation IV-17

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des facteurs géométriques.

Même dans le cas où les zones conductrices ont un comportement métallique, la contribution à la résistivité provenant des zones désordonnées peut complètement dominer le comportement du matériau, et ainsi totalement « effacer » toute trace du comportement métallique. C'est la situation qui est suggérée par cette étude dans le polymère PANI-HCl.

## Bibliographies

- [1] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, et al., in *Conducting Polymers : Special Applications*, edited by L. Alcacer, Portugal, 1984), p. 105.
- [2] B. Dufour, P. Rannou, J. P. Travers, et al., *Macromolecules* **35**, 6112 (2002).
- [3] J. Feng, W. Zhang, A. G. MacDiarmid, et al., in *Annu. Technol. Conf. (ANTEC'97)* (J. Proc. Soc. Plast. Eng., 1997), Vol. 2, p. 1373.
- [4] J. P. Pouget, M. E. Jozefowicz, A. J. Epstein, et al., *Macromolecules* **24**, 779 (1991).
- [5] M. J. Winokur and B. R. Mattes, *Macromolecules* **31**, 8183 (1998).
- [6] M. E. Jozefowicz, R. Laversanne, H. H. S. Javadi, et al., *Physical Review B Condensed Matter* **39**, 12958 (1989).
- [7] B. Corraze, S. Quillard, H. Morvan, et al., *Thin Solid Films* **372**, 54 (2000).
- [8] D. Emin, *Physical Review B Condensed Matter* **53**, 1260 (1996).
- [9] A. J. Epstein, J. M. Ginder, A. F. Richter, et al., in *Conducting Polymers : Special Applications*, edited by L. Alcacer, Portugal, 1984), p. 121.
- [10] J. P. Travers, C. Menardo, M. Nechtschein, et al., *Journal de chimie Physique* **86**, 77 (1989).
- [11] C. Menardo, in *Sciences Physiques* (Université Joseph Fourier, Grenoble, 1989).
- [12] F. Wudl, R. O. Angus, F. L. Lu, et al., *Journal of the American Chemical Society* **109**, 3677 (1987).
- [13] P. Le-Guenneq, M. Nechtschein and J. P. Travers, *Synthetic Metals* **55**, 630 (1993).
- [14] O. Chauvet, S. Paschen, M. N. Bussac, et al., *Europhysics Letters* **26**, 619 (1994).
- [15] J. M. Ginder, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, et al., *Solid State Communications* **63**, 97 (1987).
- [16] A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, et al., *Synthetic Metals* **18**, 303 (1987).
- [17] N. J. Pinto, P. K. Kahol, B. J. McCormick, et al., *Physical Review B Condensed Matter* **49**, 13983 (1994).
- [18] K. R. Brenneeman, J. Feng, Y. Zhou, et al., *Synthetic Metals* **101**, 785 (1999).
- [19] N. S. Sariciftci, A. J. Heeger and Y. Cao, *Physical Review B Condensed Matter* **49**, 5988 (1994).
- [20] J. P. Travers, M. Nechtschein and A. Savalle, *Synthetic Metals* **41-43**, 613 (1991).
- [21] M. Nechtschein, F. Devreux, F. Genoud, et al., *Physical Review B Condensed Matter* **27**, 61 (1983).
- [22] E. Houze, M. Nechtschein and A. Pron, *Synthetic Metals* **84**, 981 (1997).
- [23] M. H. Klopffer and B. Flaconneche, *Oil and Gas Science and Technology Revue De L Institut Francais Du Pétrole* **56 (3) Special Iss. SI**, 223 (2001).
- [24] K. Mizoguchi, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 Regular Papers & Short Notes* **34**, 1 (1995).
- [25] K. Mizoguchi and K. Kume, *Solid State Communications* **89**, 971 (1994).
- [26] K. Mizoguchi, M. Nechtschein, J. P. Travers, et al., *Physical Review Letters* **63**, 66 (1989).
- [27] R. J. Elliot, *Physical Review* **96**, 266 (1954).
- [28] M. Nechtschein, in *Handbook of Conducting Polymers*, edited by T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer and J. R. Reynolds, New York, 1998).
- [29] E. Houze, M. Nechtschein and A. Pron, *Physical Review B-Condensed Matter* **56**, 12263 (1997).
- [30] K. Mizoguchi, M. Nechtschein, J. P. Travers, et al., *Synthetic Metals* **29**, E417 (1989).

- 
- [31] F. Devreux, C. Jeandey, M. Nechtschein, et al., *Journal de Physique* **40**, 671 (1979).
  - [32] J. P. Travers, *Synthetic Metals* **55**, 731 (1993).
  - [33] Z. H. Wang, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, et al., *Physical Review B Condensed Matter* **45**, 4190 (1992).
  - [34] F. Zuo, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid, et al., *Physical Review B Condensed Matter* **36**, 3475 (1987).
  - [35] K. Mizoguchi and K. Kume, *Synthetic Metals* **69**, 241 (1995).
  - [36] P. Sheng, B. Abeles and Y. Arie, *Physical Review Letters* **31**, 44 (1973).
  - [37] P. Sheng and J. Klafter, *Physical Review B Condensed Matter* **27**, 2583 (1983).
  - [38] E. P. Nakhmedov, V. N. Prigodin and A. N. Samukhin, *Soviet Physics Solid State* **31**, 368 (1989).
  - [39] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, et al., *Physical Review B Condensed Matter* **50**, 5196 (1994).
  - [40] M. N. Bussac and L. Zuppiroli, *Synthetic Metals* **69**, 693 (1995).



## *Chapitre V :*

Etude de l'auto-organisation du poly(3-  
héxylthiophène) et du poly(3-  
dodécylthiophène) sur HOPG par STM

<b>CHAPITRE V – ETUDE DE L'AUTO-ORGANISATION DU POLY(3-HEXYLTHIOPHENE) ET DU POLY(3-DODECYLTHIOPHENE) SUR HOPG PAR STM .....</b>	<b>137</b>
V.1 – CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES .....	138
<i>V.1.a – Les P3ATs régio-réguliers .....</i>	<i>138</i>
<i>V.1.b – Détermination de la longueur moyenne des chaînes par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) .....</i>	<i>139</i>
V.2 – AUTO-ORGANISATION DE FILMS MONO-COUCHE DE RR-P3HT ET RR-P3DDT SUR SUBSTRAT DE GRAPHITE HOPG .....	139
<i>V.2.a – Etude à l'échelle mésoscopique .....</i>	<i>139</i>
<i>V.2.b – Caractérisations des polycristaux bidimensionnels .....</i>	<i>142</i>
i) Les axes d'orientations cristallins .....	142
ii) Les mono-domaines .....	142
iii) La distance inter-chaînes $d_{cc}$ .....	142
iv) Analyse des caractéristiques de l'échantillon de RR-P3HT dans l'espace réciproque (transformée de Fourier) .....	144
v) Observation d'une seconde couche .....	145
vi) Stabilité du polymère sur le substrat .....	146
<i>V.2.c – Caractérisations et dimensionnements des chaînes de polymère .....</i>	<i>148</i>
i) Longueur moyenne des chaînes, $L_{chaîne}$ .....	148
ii) Les repliements de chaînes .....	150
iii) La résolution intra-chaîne .....	150
BIBLIOGRAPHIES .....	153

## **Chapitre V – Etude de l'auto-organisation du poly(3-héxylthiophène) et du poly(3-dodécylthiophène) sur HOPG par STM**

Les polymères semi-conducteurs sont très utilisés dans l'électronique organique<sup>1, 2</sup>, notamment dans les transistors à effet de champ<sup>3-9</sup>. La famille des poly(3-alkylthiophènes) (P3ATs) est employée dans l'électronique organique<sup>10-21</sup>, du fait des propriétés physiques intéressantes de ces polymères (mobilité des porteurs en configuration transistor à effet de champ, propriétés d'auto-organisation, etc). Même si les mobilités obtenues sur les polymères  $\pi$ -conjugués sont inférieures à celles des cristaux moléculaires (oligomères)<sup>22-25</sup>, la facilité de mise en œuvre et par conséquent le faible coût de revient des polymères, rendent ceux-ci très étudiés et employés.

Nous rappelons que les structures du poly(3-héxylthiophène) régio-régulier et du poly(3-dodécylthiophène) régio-régulier obtenues par d'autres équipes ont été décrites précédemment dans le Chapitre I. Ces résultats ont été obtenus sur des films massifs dans le cas de la diffraction des RX<sup>16, 26-31</sup>, sur des films ultra minces (mono couche) pour les résultats de STM en milieu liquide<sup>32, 33</sup> et dans l'ultra vide<sup>34, 35</sup>. Une seule étude rapporte l'organisation du poly(3-dodécylthiophène) régio-régulier, à atmosphère ambiante, déposé sur substrat d'or (111)<sup>36</sup>. Le but de notre étude est d'obtenir des images de la structure de l'auto-organisation en milieu sec, afin de pouvoir réaliser ensuite des études spectroscopiques et, ultérieurement à température variable.



## V.1 – Caractérisations physico-chimiques

Avant de présenter les résultats de l'organisation du polymère sur le substrat, on s'intéressera à la définition d'un polymère régio-régulier. Dans un second temps, on déterminera le poids moléculaire des polymères étudiés.

### V.1.a – Les P3ATs régio-réguliers

On a vu dans le chapitre I que le positionnement des groupements alkyls greffés sur la chaîne du polythiophène peut être soit non contrôlé (« régio-aléatoire » ou « régio-random »), soit contrôlé (« régio-régulier »). Lors de la polymérisation, deux types de structures régio-régulières possibles peuvent être obtenues, la configuration dite **Tête à Queue** (« Head-to-Tail ») et celle **Tête à Tête-Queue à Queue** (« Head-to-Head and Tail-to-Tail »).

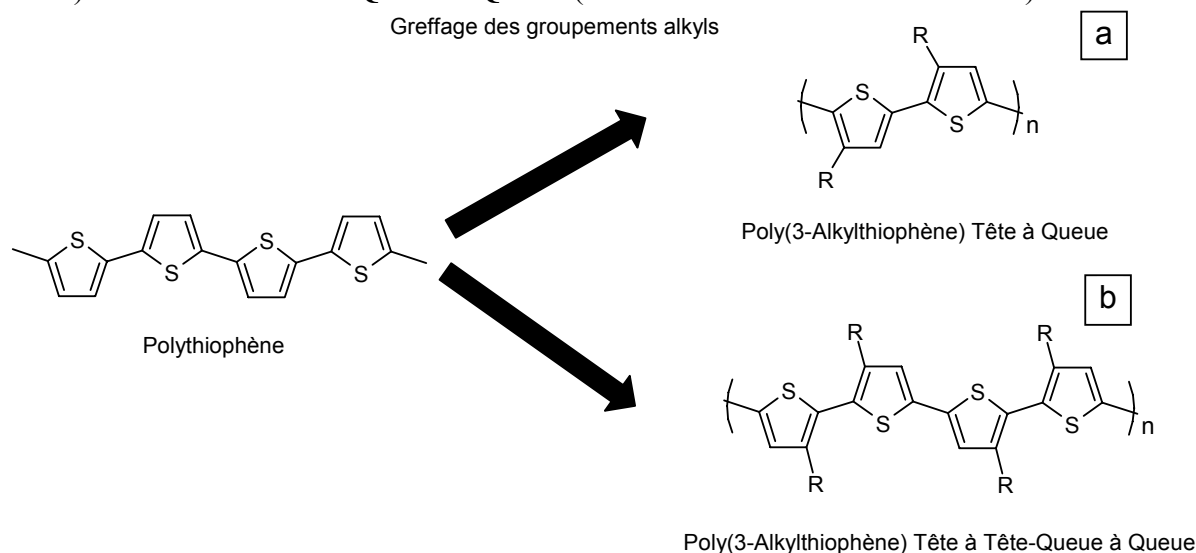


Figure V-1 : structure du polythiophène ; (a) P3AT régio-régulier tête à queue ; (b) P3AT régio-régulier Tête à Tête-Queue à Queue.

Les structures (a) et (b) de la Figure V-1 représentent respectivement l'unité de répétition d'un poly(3-alkylthiophène) Tête à Queue et celle d'un poly(3-alkylthiophène) Tête à Tête-Queue à Queue. Nous avons étudié la structure Tête à Queue car elle présente une meilleure auto-organisation<sup>10, 15</sup> et par suite de meilleures propriétés physiques. Les deux échantillons étudiés sont :

- le poly(3-héxylthiophène), où la formule des groupements alkyls greffés est  $C_6H_{13}$ . On utilisera l'abréviation **RR-P3HT**.
- le poly(3-dodécylthiophène), où la formule des groupements alkyls greffés est  $C_{12}H_{25}$  (**RR-P3DDT**).

### **V.1.b – Détermination de la longueur moyenne des chaînes par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)**

Dans cette partie, on a caractérisé la longueur des chaînes polymères. Pour cela, on utilise la chromatographie d'exclusion stérique, qui permet de déterminer de façon indirecte (par rapport au polystyrène), le poids moléculaire des échantillons. Le raisonnement est effectué dans le cas du RR-P3HT. La masse moyenne en poids,  $M_w$ , est de 53,4 kDa équivalent polystyrène avec un indice de polydispersité,  $i = M_w / M_n$ , de 2,1. Ceci donne une masse moyenne en nombre  $M_n$  de 25,4 kDa. Or, il a été montré que la SEC surestime la valeur de  $M_w$  dans les systèmes  $\pi$ -conjugués<sup>37-39</sup>, ce facteur est de 2 dans le cas du poly(3-héxylthiophène)<sup>38</sup>. Les valeurs absolues de  $M_w$  et de  $M_n$  sont respectivement égales à 26,7 kDa et à 12,7 kDa. A l'aide de la masse molaire d'un monomère de thiophène,  $M$  (168,3 g/mol), on détermine le degré de polymérisation en poids du RR-P3HT,  $DP_w = M_w / M = 159$  nombre d'unité en poids. On peut aussi l'exprimer en nombre moyen d'unité de thiophène,  $DP_n = M_n / M = 76$  unités constituant la chaîne de polymère. Connaissant la longueur d'un cycle de thiophène,  $L_m \sim 0,38$  nm<sup>40</sup>, il est facile d'estimer une longueur moyenne de chaînes,  $L_{SEC}$ , de l'échantillon de RR-P3HT. En effet  $L_{SEC} = DP_n \times L_m$ , ce qui donne environ 29 nm. Une démarche similaire a été effectuée afin de déterminer les paramètres du RR-P3DDT. Les caractéristiques des deux échantillons étudiés sont répertoriées dans le Tableau V-1.

Désignation	$M_w$ (kDa)	$M_n$ (kDa)	$M$ (g/mol)	$i$	$DP_w$	$DP_n$	$L_{SEC}$ (nm)
RR-P3HT	26,7	12,7	168,3	2,1	159	76	~ 29
RR-P3DDT	36,9	16,4	252,5	2,25	146	65	~ 23

Tableau V-1 : caractéristiques des échantillons de RR-P3HT et RR-P3DDT.

## **V.2 – Auto-organisation de films mono-couche de RR-P3HT et RR-P3DDT sur substrat de graphite HOPG**

Dans cette partie, on s'est intéressé aux propriétés topographiques générales des deux échantillons. Dans un premier temps, on déterminera la structure à l'échelle mésoscopique ensuite, nous avons plus spécifiquement caractérisé un polycristal bidimensionnel (2D) de polymère. Enfin, la nature de l'arrangement des chaînes de polymère dans ce polycristal sera étudiée.

### **V.2.a – Etude à l'échelle mésoscopique**

L'image (a) de la Figure V-2 présente l'organisation d'un film de RR-P3HT à l'échelle mésoscopique réalisé en utilisant 5  $\mu$ l de la solution 1/50 (solution concentrée à 2,5  $\mu$ g de RR-P3HT par ml de chloroforme) décrite dans le chapitre III. Les zones claires correspondent aux domaines constitués de polymère et les parties sombres au substrat. Nous constatons que le substrat est couvert de manière homogène. On observe des chemins percolant sur des distances supérieures à la centaine de nanomètres, ils sont formés de polycristaux venant

s'interconnecter les uns avec les autres (*cf.* Figure V-2 – b). Cette structure est différente de celle constatée dans certains polymères conjugués donnant lieu à une structure fibrillaire<sup>41</sup>. La modification des propriétés physiques entre les zones cristallisées et le substrat engendre une différence de hauteur  $z$  faible (cette faible valeur sera discutée dans le chapitre VII). Le taux de couverture du substrat est estimé à partir des images de reconnaissance de forme (c) et (d) de la Figure V-2. L'analyse de reconnaissance de forme donne un taux de couverture d'environ 25 % du substrat. Le taux de couverture est en bon accord avec l'estimation basée sur les paramètres du dépôt de goutte (*cf.* calcul du taux de couverture dans l'encadrement ci-dessous).

**Calcul du taux de couverture :** la solution 1/50 de RR-P3HT a une concentration de  $2,5 \mu\text{g}$  de RR-P3HT par ml de chloroforme.  $5 \mu\text{l}$  de solution déposée sur un substrat de  $49 \text{ mm}^2$  représente une masse de polymère,  $m_{\text{déposée}} = 12,5 \cdot 10^{-9} \text{ g}$ . En divisant cette valeur par la masse molaire d'un cycle ( $168,3 \text{ g/Mol}$  dans le RR-P3HT), on obtient le nombre de mole de cycle présent dans notre échantillon,  $n_{\text{déposé}} = 0,0743 \cdot 10^{-9} \text{ mole}$ . Le nombre de cycles thiophène contenu dans l'échantillon est déterminé en multipliant  $n_{\text{déposé}}$  par le nombre d'Avogadro,  $n_{\text{cycles}} = 4,47 \cdot 10^{13}$ . Maintenant, il faut calculer la surface couverte par  $n$  molécules de RR-P3HT. En prenant  $n = 10$ , on a une surface couverte  $S_{10} = 2,76 \text{ nm}^2$ , ce qui correspond à  $S_1 = 0,276 \text{ nm}^2$  par cycle. Ce calcul prend en compte une inter-digitation complète des chaînes ( $d_{\text{cc}} = 1,4 \text{ nm}$ ). Désormais, on peut aisément déterminer la surface couverte par  $5 \mu\text{l}$  de RR-P3HT en faisant  $S_{5\mu\text{l}} = S_1 \times n_{\text{cycles}} = 12,3 \text{ mm}^2$ . Enfin le taux de couverture, TC, est égal à la surface couverte par l'échantillon ( $S_{5\mu\text{l}}$ ) divisée par la surface totale du substrat ( $49 \text{ mm}^2$ ),  $TC_{5\mu\text{l}} \approx 25 \%$  dans cet exemple particulier.

Les incertitudes liées à la quantité de solution ( $\pm 0,5 \mu\text{l}$  par goutte) correspondent à une incertitude de  $\pm 3 \%$  sur le taux de couverture déterminé, il sera donc compris entre 22 et 28 %. Afin de limiter les incertitudes, on a effectué les mesures de reconnaissance de forme à plusieurs endroits du substrat.

Le même calcul est réalisé dans le cas du RR-P3DDT, avec une concentration de  $2 \mu\text{g}$  de RR-P3DDT par ml de chloroforme et une distance inter-chaînes de  $2,1 \text{ nm}$ . Nous obtenons  $TC_{5\mu\text{l}} \approx 21 \%$  pour le RR-P3DDT.

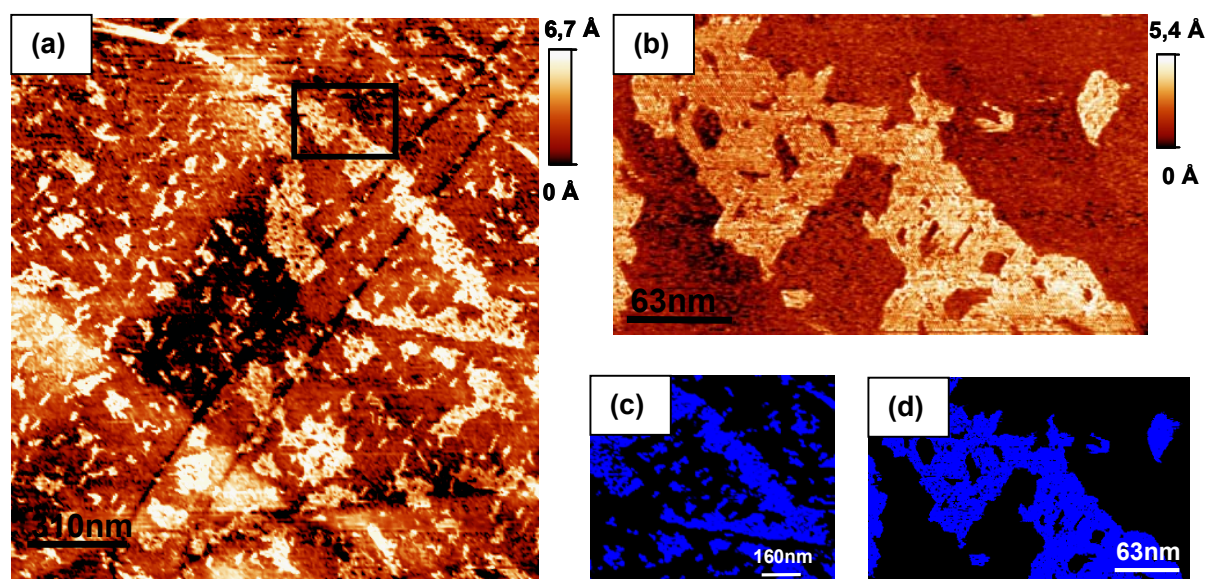


Figure V-2 : (a) image de  $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}$ ,  $V_g = 0,8 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,8 \text{ nA}$ , (résolution latérale  $6 \text{ nm}$ ) montrant l'organisation du RR-P3HT à l'échelle mésoscopique ; (b) image  $314 \times 175 \text{ nm}$ ,  $V_g = 0,8 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,8 \text{ nA}$ , (résolution de  $0,5 \text{ nm}$ ) d'un polycristal de RR-P3HT ; (c) image de  $782 \times 770 \text{ nm}$  présentant une analyse de reconnaissance de forme,

avec un taux de couverture 27 % pour un seuil de 2,9 Å; (d) image de 314 x 175 représentant une analyse de forme de l'image (b) taux de couverture de 40 % pour un seuil de 2,3 Å. **Nb** : le seuil représente la hauteur à laquelle on considère la présence de l'échantillon

La même étude réalisée sur un échantillon de RR-P3DDT fortement couvert a mené à des résultats similaires. Les zones cristallisées sont distribuées de façon homogène sur la surface du substrat. Les images (a) et (c) de la Figure V-3 montrent l'organisation du RR-P3DDT sur le substrat de HOPG pour un taux de couverture d'environ 75 %. Comme précédemment, on retrouve une bonne concordance entre le taux de couverture mesuré et la valeur attendue en fonction des paramètres de dépôt (17,5 µl de solution de RR-P3DDT à une concentration en solution de 2 µg de RR-P3DDT par ml de CHCl<sub>3</sub>, sur un substrat de 49 mm<sup>2</sup>).

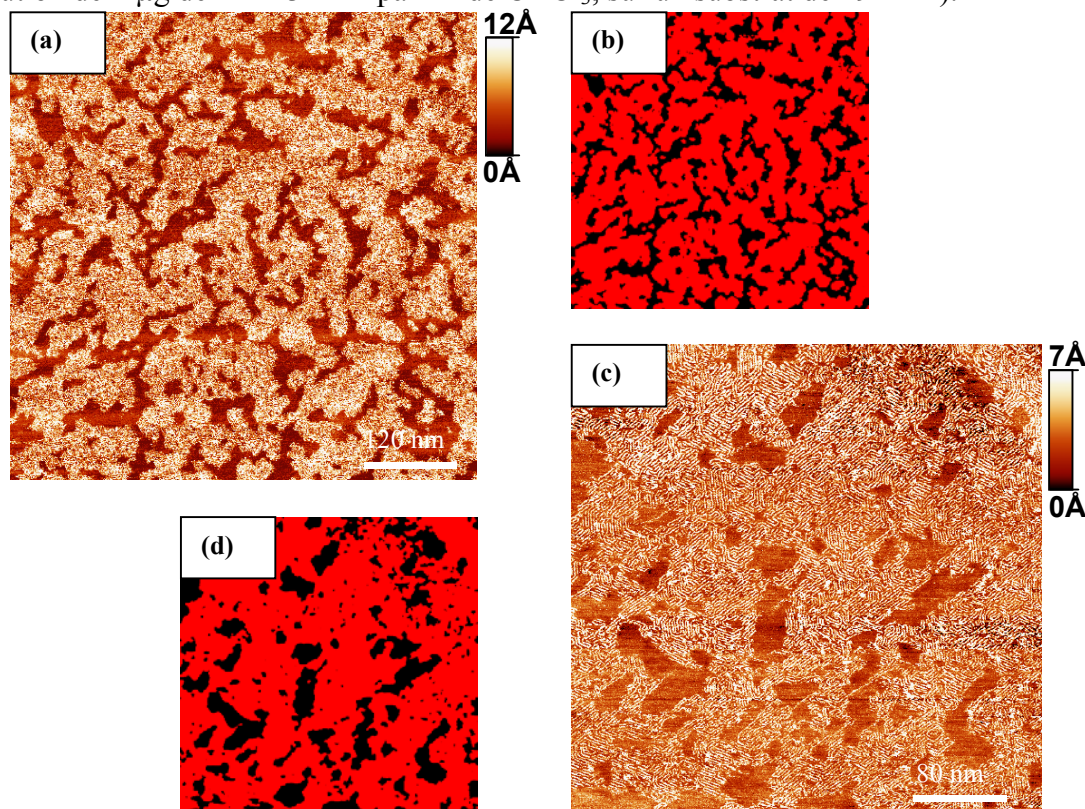


Figure V-3 : (a) image de 589 x 589 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 0,15$  nA, (résolution latérale 1 nm) montrant l'organisation du RR-P3DDT à l'échelle mésoscopique ; (b) image de l'analyse de reconnaissance de forme de l'image (a) présentant un taux de couverture  $\sim 73$  % pour un seuil de 3 Å ; (c) image de 404 x 404 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 0,15$  nA, (résolution latérale 0,7 nm) montrant l'organisation du RR-P3DDT à l'échelle mésoscopique ; (d) image de l'analyse de reconnaissance de forme de l'image (c) présentant un taux de couverture  $\sim 74$  % pour un seuil de 3 Å.

Ces résultats signifient que la structure à deux dimensions formant une mono-couche est favorisée par rapport à la formation de cristaux à trois dimensions. Il en résulte que le taux de couverture est proportionnel à la quantité de solution déposée sur le substrat (pour une concentration donnée), tant que la première mono-couche est incomplète. Il semble que l'interaction polymère/substrat soit prédominante par rapport à l'interaction

polymère/polymère ce qui conduit les chaînes polymères à créer une structure bidimensionnelle en mono-couche avant de s'empiler dans la direction normale au substrat.

## V.2.b – Caractérisations des polycristaux bidimensionnels

Toutes les valeurs numériques de cette partie ont été obtenues à partir de mesures statistiques réalisées sur plusieurs polycristaux. Par ce biais, les incertitudes sur les caractéristiques moyennes des échantillons sont limitées.

La réduction des dimensions d'analyse de l'image topographique permet d'augmenter la résolution et ainsi de visualiser les chaînes de polymère.

### i) Les axes d'orientations cristallins

L'image (a) de la Figure V-4 montre la structure d'un polycristal 2D de RR-P3HT qui s'étend sur plus d'une centaine de nanomètres. Les domaines cristallisés s'orientent suivant les trois axes de symétrie du substrat. L'image (c) de la Figure V-4 représente schématiquement l'orientation des chaînes sur le substrat. La symétrie d'ordre trois est induite par l'épitaxie des groupements alkyls sur le graphite<sup>33</sup>, nouvelle indication de l'importance de l'interaction polymère/substrat<sup>42</sup>.

Sur ces résultats, on constate que les orientations de certains domaines ordonnés de même direction peuvent présenter un décalage de 5 à 6 degrés (symétrie suivant l'étoile  $\delta$  ou suivant l'étoile  $\epsilon$ ). Cette légère différence d'orientation pourrait provenir d'un défaut structural (« misfit ») du réseau hexagonal du substrat de graphite.

Cependant, ce décalage d'orientation entre des chaînes suivant le même axe de symétrie n'a pas été relevé systématiquement sur les autres échantillons.

### ii) Les mono-domaines

Désormais, on s'intéresse à la taille moyenne d'un domaine caractérisé par une longueur parallèle à l'alignement des chaînes (parallèle à la direction des cycles de thiophène),  $L_P$ , et une longueur transverse (perpendiculaire à la direction des cycles de thiophène),  $L_T$ . Dans l'image (a) de la Figure V-4, le mono-domaine présente les caractéristiques suivantes :  $L_P \approx L_T \approx 20 \pm 3$  nm. Statistiquement les dimensions moyennes des mono domaines correspondent à ce cas particulier (*i.e.*  $L_P \approx L_T \approx 20 \pm 3$  nm).

Il est intéressant de constater qu'elles sont du même ordre de grandeur que les longueur de cohérence des zones cristallines dans les films massifs<sup>27, 43</sup>, déduites des études de diffraction des RX (longueur de cohérence  $\approx 8$  à 13 nm). C'est un résultat remarquable et un peu inattendu. En effet, en microscopie à sonde locale on étudie un système mono-couche où la structure est déterminée par les interactions polymère/substrat, dominantes, et les interactions polymère/polymère, alors que la diffraction des RX s'effectue sur des films massifs où seules les interactions polymère/polymère « structure » le matériau.

### iii) La distance inter-chaînes $d_{cc}$

De plus, on peut déterminer la distance séparant deux chaînes voisines,  $d_{cc}$ . Nous obtenons dans le cas du P3HT,  $d_{cc} = 1,40 \pm 0,05$  nm (*cf.* Figure V-4 – a et b). Cette valeur est proche de celle obtenue par Mena-Osteritz *et al.*<sup>32, 33</sup> acquise par STM en milieu liquide. Le fait que la valeur soit voisine montre la prépondérance de l'interaction polymère/substrat par rapport à l'interaction polymère/solvant (non présente dans notre cas). Par contre, cette distance inter-



chaîne est inférieure à celle donnée par la diffraction des RX<sup>27</sup> dans les films massifs,  $d_{cc}^{RX} \approx 1,6$  nm. Ainsi, il apparaît que par rapport à la situation du matériau massif dans lequel la distance des chaînes est « relaxée », le phénomène d'épithaxie avec le substrat place les chaînes en état de compression dans la mono-couche. Les chaînes sont en inter-digitation complète. L'emboîtement est représenté de façon schématique par la Figure V-4 – d. La distance inter-chaînes,  $d_{cc} \approx 1,4$  nm, est en accord avec les calculs semi empiriques de distances inter-chaînes<sup>33</sup>, qui montrent que la configuration énergétiquement favorable est de  $d_{cc} = 1,33$  nm.

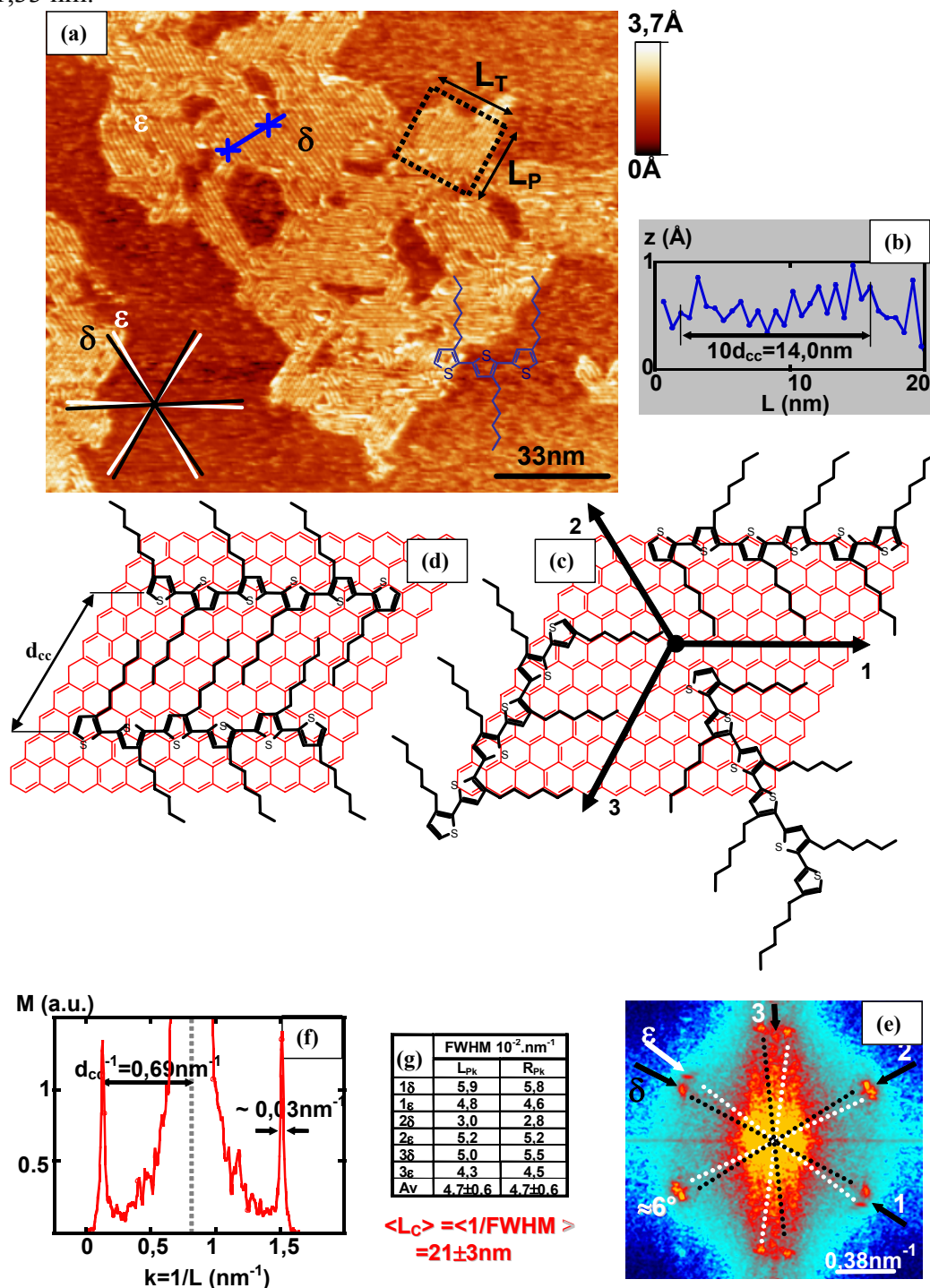


Figure V-4 : (a) image de RR-P3HT de 164 x 147 nm,  $V_g = 0,8$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution de 0,5 nm) montrant l'organisation de polycristaux 2D sur HOPG ; (b) détermination de la longueur inter-chaînes  $d_{cc}$  ; (c) représentation schématique de la symétrie 3 des zones organisées sur le substrat ; (d) représentation schématique de l'interdigitation des chaînes de RR-P3HT ; (e) transformée de Fourier (TF) de image topographie (a) (résolution  $\sim 0,006$  nm<sup>-1</sup>) ; (f) profil du spectre de la TF dans la direction  $2\delta$  ; (g) relevés suivant toutes les directions de symétrie de la largeur à mi-hauteur des pics de la TF et la distance de pic à pic de la TF qui donnent accès aux grandeurs  $L_c$  et  $d_{cc}$ .

#### iv) Analyse des caractéristiques de l'échantillon de RR-P3HT dans l'espace réciproque (transformée de Fourier)

Les caractéristiques du polycristal peuvent être en principe déduites de la transformée de Fourier 2D (TF) de l'image topographique. Dans l'espace réciproque, les informations obtenues sont moyennées sur toute l'image topographique. L'image (e) de la Figure V-4 représente la TF de l'image (a). Elle confirme la symétrie trois des polycristaux (présence d'un motif hexagonal dans la Figure V-4 – e). Le dédoublement des spots traduit le décalage possible évoqué précédemment, d'un angle d'environ 5°, des zones cristallisées suivant la même orientation ( $\delta$  et  $\epsilon$ ). La Figure V-4 – f montre le profil de l'intensité suivant l'axe  $2\delta$ . La taille moyenne des domaines ordonnés dans une direction,  $L_c$ , est déduite de la largeur à mi-hauteur du spectre représentant l'intensité d'un spot (FWHM est la valeur moyenne de la largeur du pic de gauche,  $L_{PK}$ , et de la largeur du pic de droite,  $R_{PK}$ ). La distance inter-chaîne,  $d_{cc}$ , est donnée par la distance entre le centre de l'image et le pic représentant l'intensité du spot. Le tableau (g) de la Figure V-4 donne les valeurs de  $L_{PK}$  et de  $R_{PK}$  suivant toutes les orientations. La longueur de cohérence déduite  $L_c$ , est d'environ 21 nm avec une distance inter-chaînes,  $d_{cc}$ , de 1,4 nm.

Les mesures obtenues dans l'espace réciproque (très peu répandues en microscopie à sonde locale) ne font que confirmer celles obtenues lors de l'analyse dans l'espace direct.

Des études analogues ont été réalisées sur le RR-P3DDT (*cf.* Figure V-5) menant sensiblement aux mêmes conclusions que pour le RR-P3HT. On retrouve la symétrie d'ordre trois des domaines cristallins, avec des tailles de domaines cristallisés de l'ordre de  $L_P \approx L_T \approx 13 \pm 3$  nm, légèrement inférieures à celles du RR-P3HT. La taille de ces zones organisées est du même ordre de grandeur que celles tirées des données de diffraction des RX<sup>28,29</sup>. La distance inter-chaînes  $d_{cc}$  est égale à  $2,1 \pm 0,1$  nm, ce qui traduit une inter-digitation complète des chaînes alkyls lors de l'organisation sur le substrat. Dans le cas des films massifs, la distance inter-chaînes,  $d_{cc}^{RX}$ , est d'environ 2,6 nm. De nouveau les valeurs ont été confirmées par l'analyse de la TF de l'image topographique.

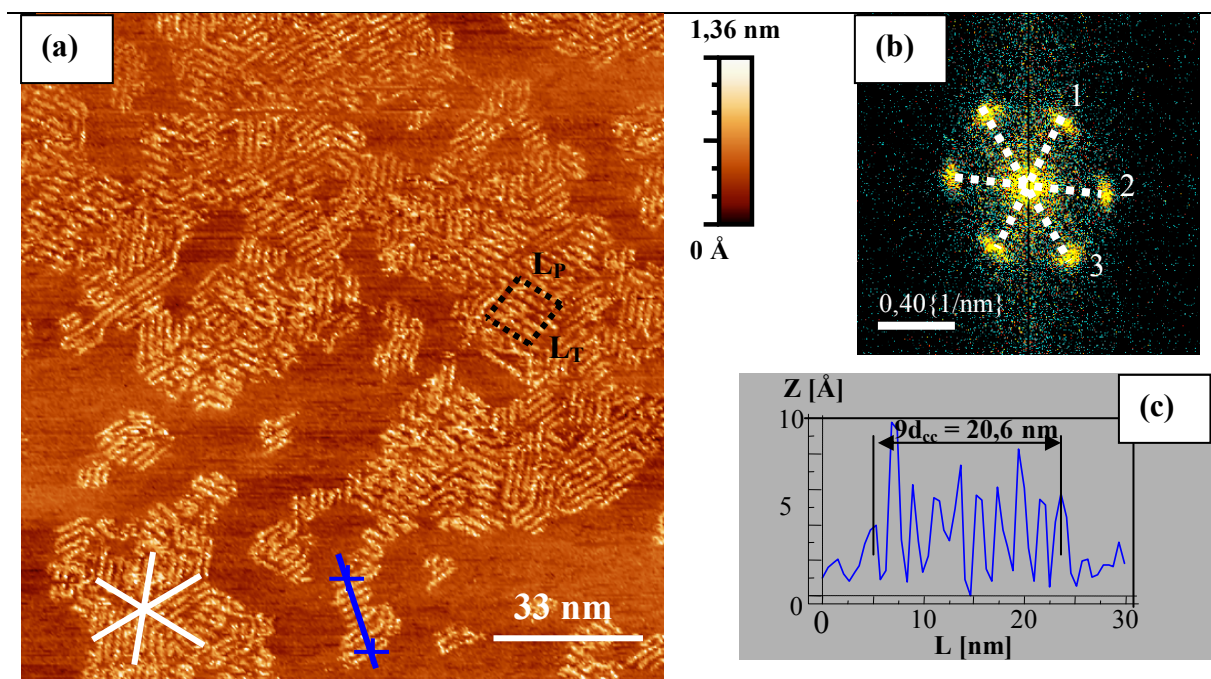


Figure V-5 : (a) image de RR-P3DDT de 162,5 x 162,5 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 0,15$  nA, (résolution de 0,5 nm) montrant l'organisation de polycristaux 2D sur HOPG ; (b) (résolution  $\sim 0,006$  nm<sup>-1</sup>) transformée de Fourier (TF) de l'image topographique (a) ; (c) détermination de la longueur inter-chaînes  $d_{cc}$ .

### v) Observation d'une seconde couche

Bien que les interactions polymère/substrat soient prépondérantes dans notre système, il est possible sur certains échantillons de mettre en évidence des zones minoritaires où une deuxième couche de polymère est présente. L'image (a) de la Figure V-6 montre la structure d'un film de RR-P3DDT qui présente globalement les mêmes caractéristiques que celles décrites précédemment. Cependant, une analyse plus poussée permet de mettre en évidence la présence partielle d'une deuxième couche de polymère malgré un taux de couverture inférieur à 100 %. (cf. Figure V-6 – b et c). Les analyses visuelles sont confirmées par les profils de hauteur (cf. Figure V-6 – d et e).

L'arrangement des chaînes polymères constituant la deuxième couche peut être de deux sortes:

- soit les chaînes sont orientées parallèlement entre la première et la deuxième couche (cf. Figure V-6 – b). On est alors en présence d'une structure lamellaire où les chaînes sont parfaitement empilées dans une configuration dite de « $\pi$ -stacking» (*i.e.* que le recouvrement des orbitales  $\pi$  se trouve optimisé)
- soit elles prennent une orientation aléatoire par rapport à la couche inférieure (cf. Figure V-6 – c). Cette configuration est la plus fréquemment rencontrée.

La distance inter-chaîne de la couche supérieure, lorsqu'elle est organisée est identique à celle de la structure bidimensionnelle ( $d_{cc} = 2,1$  nm).



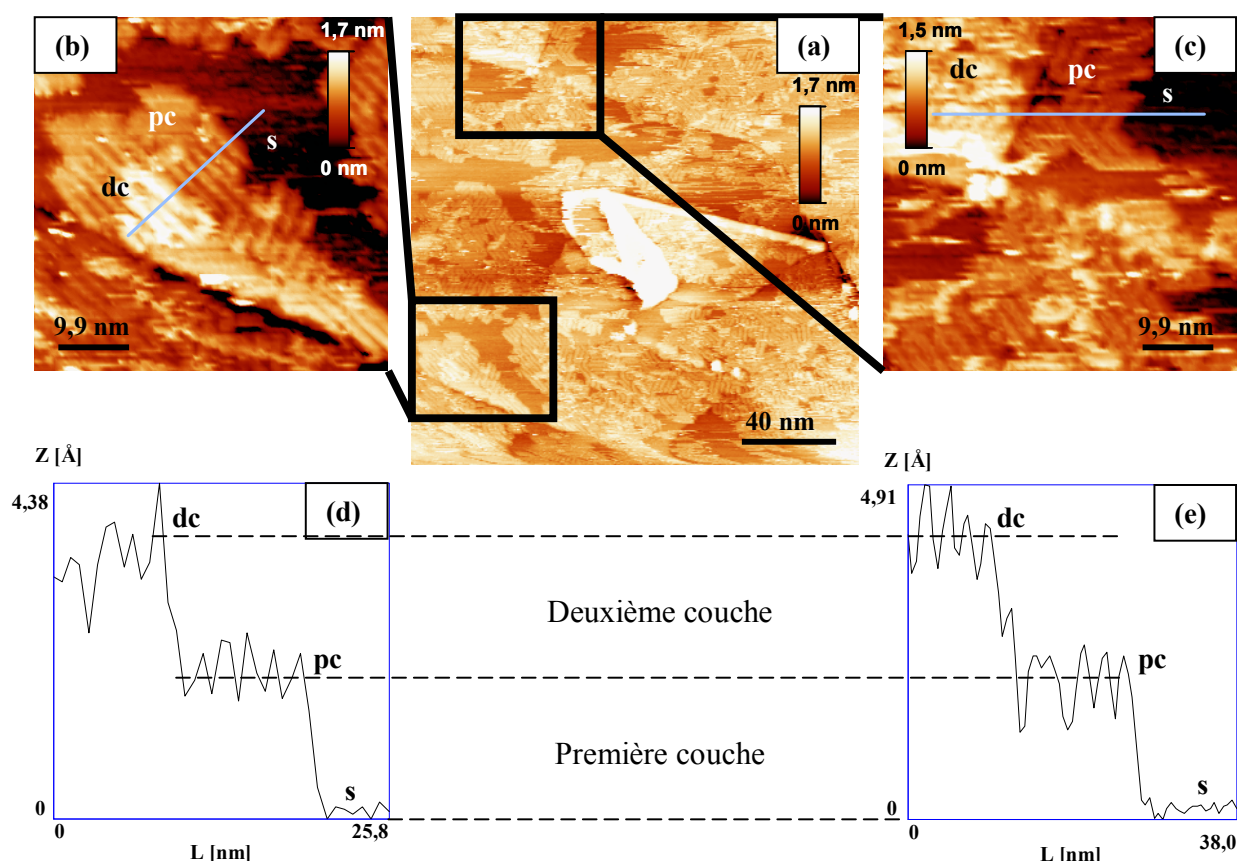


Figure V-6: (a) image de RR-P3DDT de 200 x 200 nm,  $V_g = -1,3$  V,  $I_t = 7,5$  pA, (résolution de 0,5 nm) montrant l'organisation des «patches» de polymère sur HOPG; (b) image de RR-P3DDT de 49,5 x 49,5 nm,  $V_g = -1,3$  V,  $I_t = 7,5$  pA, (résolution de 0,5 nm) montrant une structure bi-couche orientée; (c) image de RR-P3DDT de 49,5 x 49,5 nm,  $V_g = -1,3$  V,  $I_t = 7,5$  pA, (résolution de 0,5 nm) montrant une structure bi-couche amorphe; (d) profil de hauteur d'une structure bi-couche orientée ; (e) profil de hauteur d'une structure bi-couche amorphe.

Tant que le taux de couverture est inférieur à 100 %, l'échantillon adopte une structure bidimensionnelle avec peu de zones tridimensionnelles. Afin d'étudier la structure multicouche, il faudrait réaliser des mesures présentant une quantité de cycles thiophène supérieure à la quantité nécessaire pour avoir une mono-couche complète.

## vi) Stabilité du polymère sur le substrat

Afin de pouvoir envisager des études spectroscopiques, les échantillons doivent présenter une « bonne » stabilité des chaînes sur le substrat. Il est intéressant de caractériser, même grossièrement, l'adhérence du polymère sur le substrat de graphite. Pour cela, on compare deux images sondées à plusieurs heures d'intervalles aux échelles mésoscopique et microscopique.

Les images de la Figure V-7, montrant les deux mêmes zones sondées à plusieurs heures d'intervalle, permettent de mettre en évidence la stabilité de l'échantillon à l'échelle mésoscopique. En excluant les modifications géométriques des zones de polymère dus à la dérive thermique, on conclut que les interactions polymère/substrat assurent une bonne stabilité de la mono-couche déposée sur le substrat.

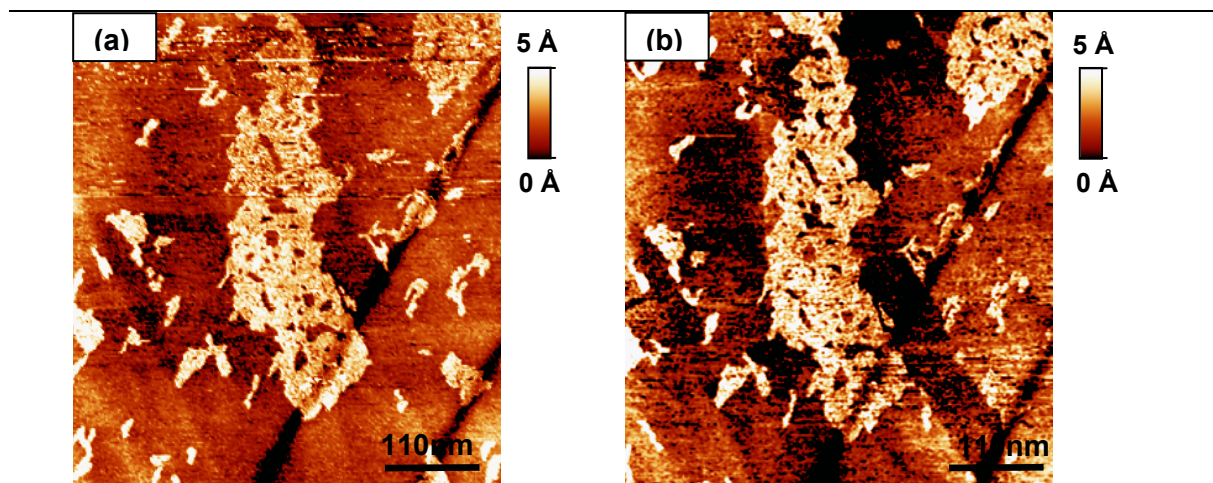


Figure V-7 : (a) image de 550 x 550 nm,  $V_g = 0,8$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution latérale 6 nm) montrant l'organisation du RR-P3HT à l'échelle mésoscopique ; (b) image de 550 x 550 nm,  $V_g = 0,8$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution latérale 6 nm), montrant l'organisation du RR-P3HT à l'échelle mésoscopique, réalisée quelques heures après l'image (a).

Si la stabilité des « patches » de polymère est globalement assurée à l'échelle de la centaine de nanomètres, ce n'est pas systématiquement le cas à l'échelle des chaînes individuelles. Les images (a) et (b) de la Figure V-8 présentent une même zone sondée à plusieurs heures d'intervalle. Bien que les conditions d'imageries soient meilleures dans l'image (b), on observe en première analyse, une forte similitude entre les deux images. On en conclut que le solvant s'est complètement évaporé et que le polymère est relativement bien « accroché » sur le réseau du graphite. Cependant, une observation plus détaillée révèle quelques différences. Les zones 1, 2 et 3 (délimitées par des pointillés dans la Figure V-8) ont subi des modifications d'un balayage à l'autre. Ces mouvements de chaînes peuvent être dus soit à la mobilité intrinsèque du polymère, soit à l'interaction entre la pointe du STM et l'échantillon<sup>44-46</sup>. Il semblerait que lorsque l'on régule sur un courant tunnel plus faible ( $I_t \sim 50$  pA), l'échantillon présente moins de modifications. Cependant, la plupart des zones (ex. 4 et 5) ne présentent aucune modification structurale d'une image à l'autre. Les effets induits par la pointe sur l'échantillon peuvent s'avérer non négligeables. Ces modifications, contrôlées ou non, peuvent donner lieu à des nano-manipulations<sup>45, 47-51</sup> qui pourraient être très intéressantes.

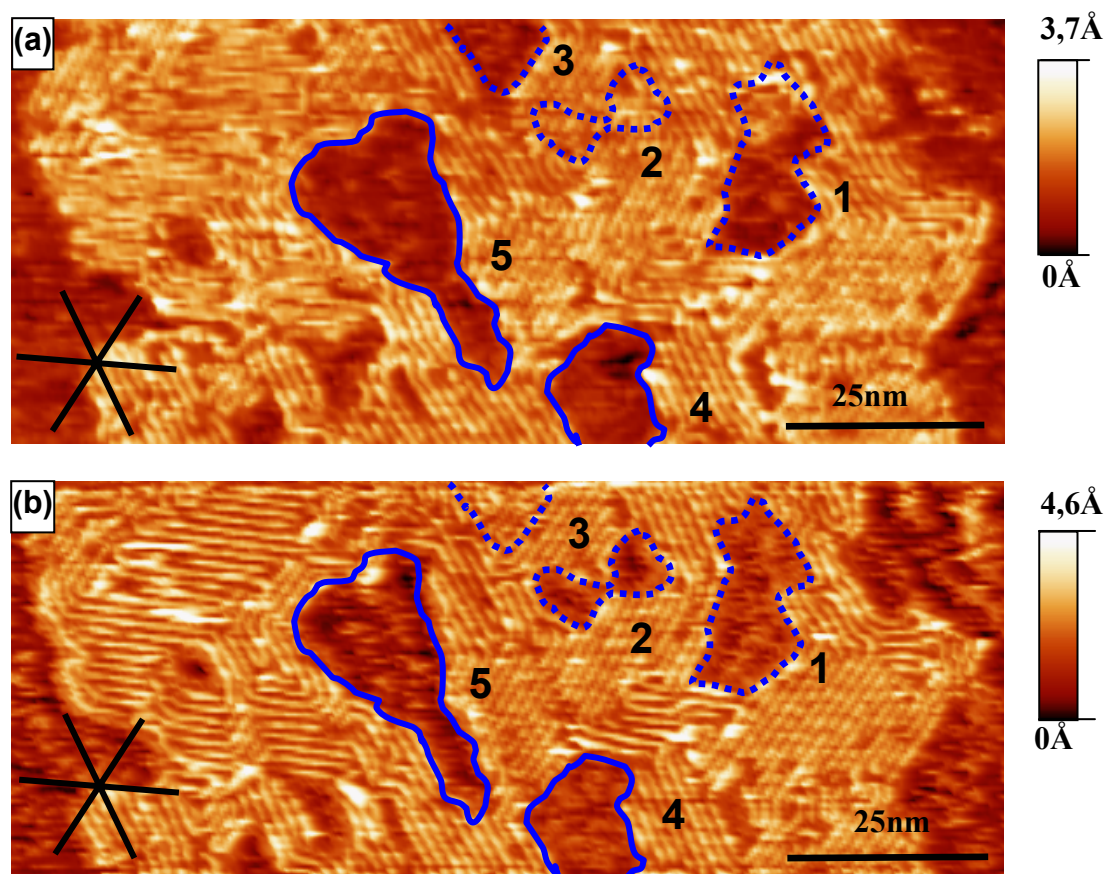


Figure V-8 : (a) image de RR-P3HT de 125,1 x 53,1 nm,  $V_g = 0,8$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution de 0,5 nm) ; (b) image de RR-P3HT de 125,1 x 53,1 nm,  $V_g = 0,8$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution de 0,5 nm) obtenue sur la même zone que en (a) mais plusieurs heures plus tard.

## V.2.c – Caractérisations et dimensionnements des chaînes de polymère

### i) Longueur moyenne des chaînes, $L_{chaîne}$

La longueur de chaîne moyenne déterminée par chromatographie d'exclusion stérique est de 29 nm pour le RR-P3HT et 23 nm pour le RR-P3DDT. On rappelle que ce sont des mesures indirectes (par rapport à une référence : le polystyrène). Parallèlement, nous avons réalisé une mesure directe de cette longueur de chaîne,  $L_{chaîne}$ , en analysant les images topographiques obtenues par STM (cf. Figure V-9 – a).  $L_{chaîne}$  est égale à 26 nm environ pour le RR-P3HT. La différence entre  $L_{chaîne}$  (mesure directe par STM) et  $L_{SEC}$  (mesure indirecte par CES) est d'environ 10 %, ce qui est remarquablement faible. Elle s'explique par les incertitudes de mesures (détermination des contours de début et de fin de chaîne, facteur de surestimation). En milieu sec (notre cas), la concordance des deux résultats est meilleure que celle obtenue en milieu liquide. En milieu liquide, il existe un écart plus important entre les résultats des deux mesures : il semblerait donc que certaines fractions de longueur de chaînes ne viennent pas se déposer sur le substrat et restent en suspension dans la solution<sup>52</sup>. Par contre en milieu sec et après évaporation du solvant, toutes les chaînes de l'échantillon se retrouvent sur le substrat,



ceci est confirmé par le fait que le taux de couverture mesuré correspond au taux de couverture calculé.

Enfin, il est également intéressant de considérer le rapport entre la longueur moyenne des chaînes et la taille moyenne des zones cristallisées (que nous définirons par le paramètre  $R$ ). Dans le cas du RR-P3HT et du RR-P3DDT on trouve sensiblement le même facteur (il est compris entre 1,3 et 1,4), alors que les tailles moyennes de chaînes sont sensiblement différentes pour ces deux échantillons. Il serait très intéressant de confirmer si ce rapport est universel pour les P3ATs. Pour cela il faudrait réaliser une étude statistique sur plusieurs échantillons. Il est sûr que ce rapport n'est pas identique pour tous les polymères  $\pi$ -conjugués puisqu'il a été montré qu'il était différent dans le cas des polymères à base de thiophène et de fluorénone<sup>53</sup>.

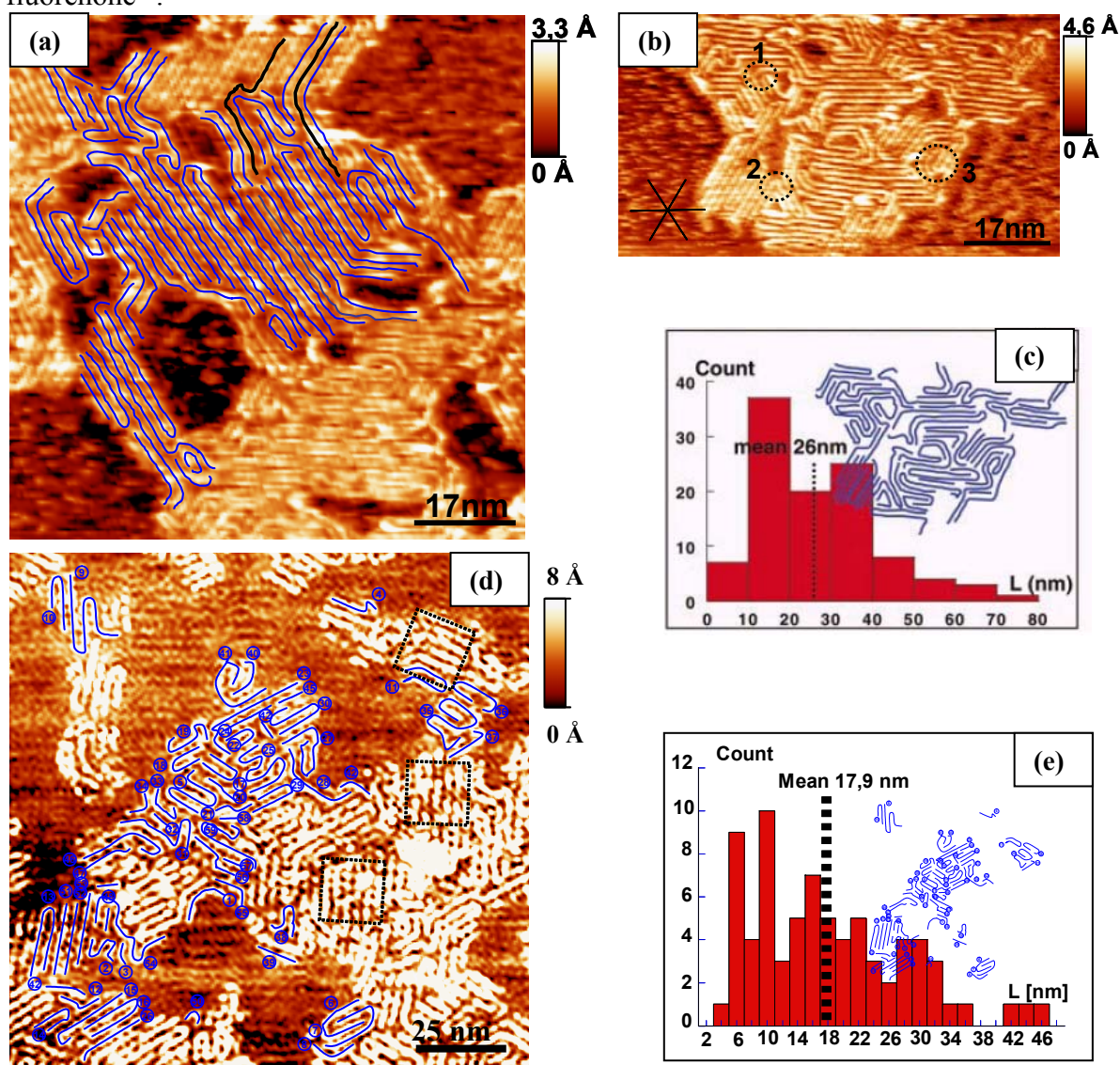


Figure V-9 : (a) image de RR-P3HT de 82,7 x 91,3 nm,  $V_g = 0,8$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution de 0,5 nm) ; (b) image de RR-P3HT de 87 x 51,1 nm,  $V_g = 0,8$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution de 0,5 nm) ; (c) histogramme du nombre de chaînes de RR-P3HT en fonction de leur longueur ; (d) image de RR-P3DDT de 112,5 x 112,5 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 0,15$  nA, (résolution de 0,5 nm) ; (e) histogramme du nombre de chaînes de RR-P3DDT en fonction de leur longueur.

## ii) Les repliements de chaînes

La longueur des chaînes étant supérieure à la taille des zones cristallisées, ceci est cohérent avec la présence de repliements de chaînes. Ces défauts sont mis en évidence par les cercles en pointillés de la Figure V-9 – b. L'étude statistique sur le RR-P3HT montre trois principaux types de repliements possibles :

- les repliements à  $120^\circ$  (zone 1) qui représentent 60 % des repliements.
- les repliements à  $60^\circ$  (zone 2), qui représentent 10 % des repliements.
- les repliements dits réguliers (zone 3), qui représentent 20 % des repliements.

Les 10 % restant ne suivent apparemment pas les axes de symétrie du substrat.

Lorsque la chaîne est « droite », on parle de conformation *all-trans*. Les repliements, assimilés à des défauts de conformation *cis*, représentent un changement de configuration de la chaîne (cf. Figure V-10). *Mena-Osteritz et al.* ont simulé un repliement de chaînes. Ils ont montré la possibilité d'un repliement de chaîne incluant une autre à l'intérieur (cf. Figure V-10 – a) et d'un repliement d'une chaîne sur elle-même (cf. Figure V-10 – b). Dans le chapitre VI, on montrera comment limiter ces repliements de chaînes par un recuit « post dépôt » et ainsi augmenter la taille des zones cristallisées.

La Figure V-9 – b montre clairement que les zones cristallisées sont reliées entre elles par des chaînes de polymères. Le concept de joints de grains n'est pas applicable aux polymères semi-conducteurs étudiés, ce qui peut être important au niveau du transport électronique.

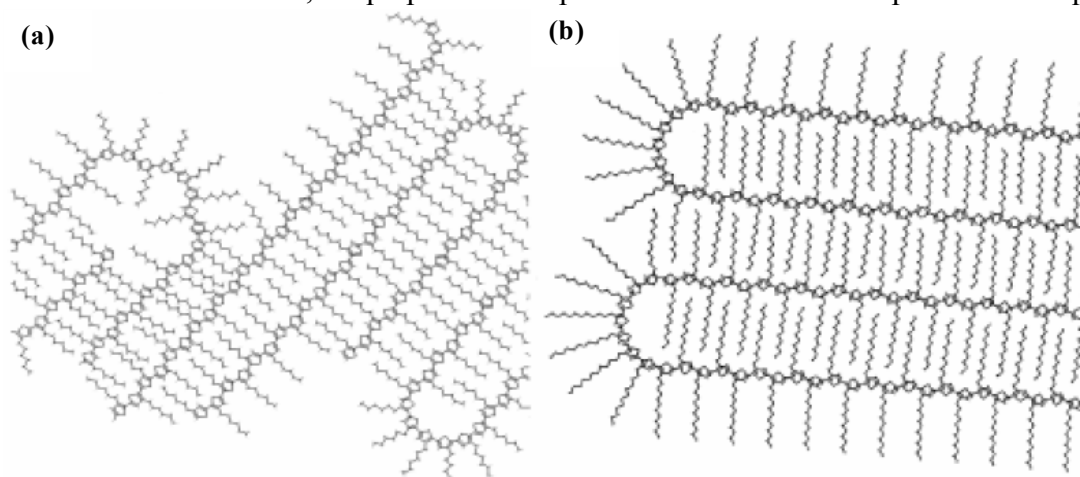


Figure V-10 : simulation des repliements de chaînes par *Mena-Ostéritz et al.*<sup>33</sup> ; (a) repliements du poly(3-héxylthiophène) régio-régulier ; (b) repliements du poly(3-dodécylthiophène) régio-régulier.

## iii) La résolution intra-chaîne

Le système STM, à température ambiante, permet en principe de sonder la surface de l'échantillon à l'échelle sub-nanométrique. En s'intéressant à une chaîne de polymère, nous avons pu visualiser la modulation le long de la chaîne engendrée par la structure  $\pi$ -conjuguée et par les atomes de soufre présents dans le cycle du thiophène. Le profil (cf. Figure V-11 – a) montre la périodicité des motifs bi-thiophène, b3HT, c'est à dire la distance entre les deux atomes de soufre externes dans une configuration « triade » (cf. Figure V-11 – c), elle est égale à  $7,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$ .

La Figure V-11 – b est un zoom sur des chaînes parfaitement alignées, qui permet de visualiser la conformation de la chaîne sur le substrat. Il semblerait que les points sombres représentent la position de l'atome de soufre sur la chaîne. De ce fait, la conformation de la chaîne peut être déterminée. La plupart des enchaînements se font suivant la conformation *all-trans* (cf. Figure V-11 – b pointillés noirs), représentée sur les images (c) et (e) de la Figure V-11. Cependant, il existe quelques défauts qui peuvent traduire une conformation *cis* (cf. Figure V-11 – b pointillés blancs), schématiquement représentée sur les images (d) et (f) de la Figure V-11. Une autre manière d'interpréter les défauts visibles par STM serait d'attribuer ce phénomène à l'agitation thermique. En effet, étant à la limite de résolution, la dérive thermique peut engendrer des défauts de modulation électronique de la chaîne  $\pi$ -conjuguée.

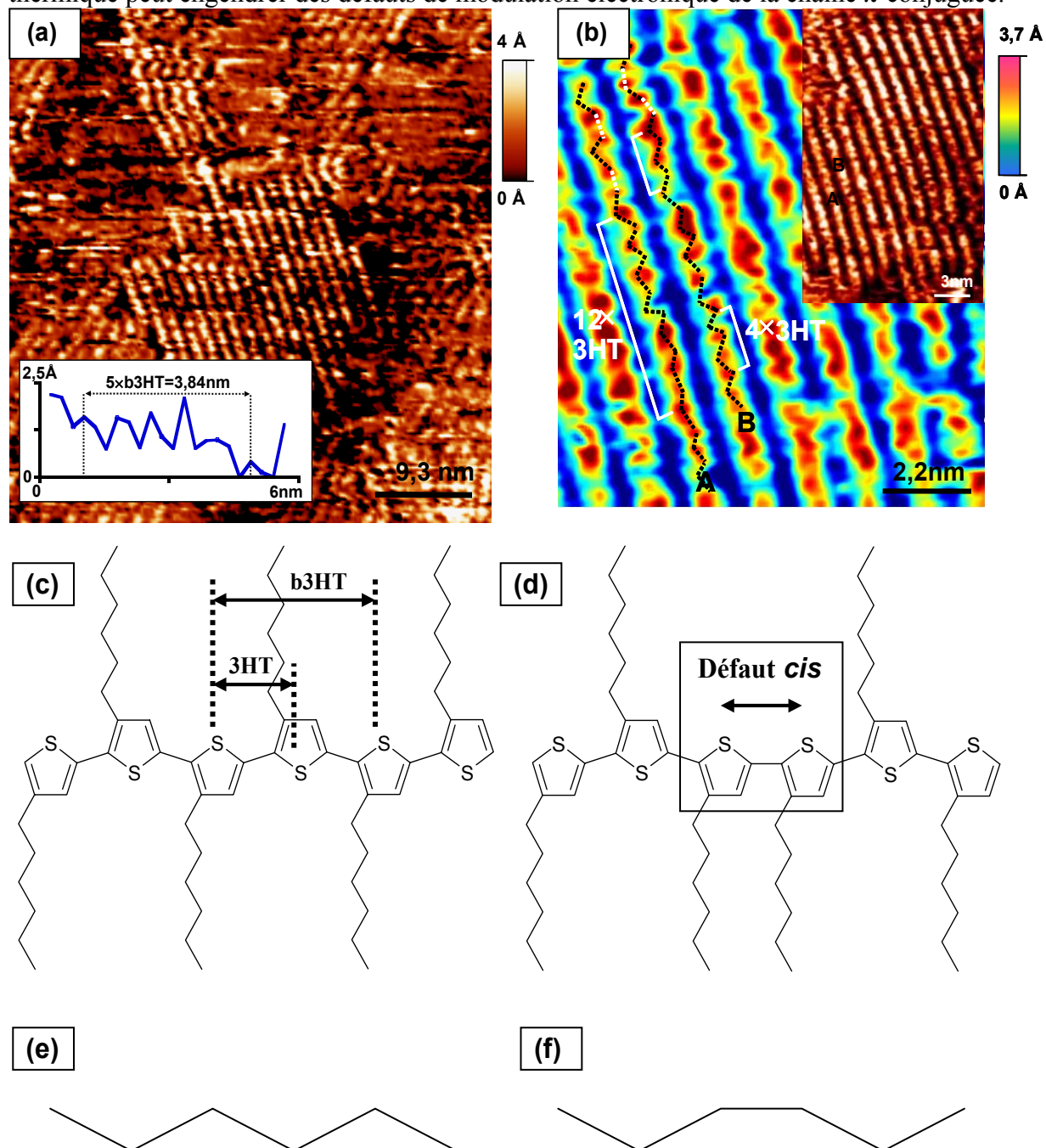


Figure V-11 : (a) image de RR-P3HT de 46,7 x 48 nm,  $V_g = 0,8$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution de 0,2 nm), l'insert en bas à gauche est un profil topographique correspondant à 5 unités bithiophène ; (b) image de RR-P3HT de 11,2 x

10,8 nm,  $V_g = 0,8$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution de 0,09 nm), l'insert en haut à droite correspond à un zoom sur des chaînes parallèles ; (c) structure de la conformation *all-trans* de la chaîne, avec représentation des distance de thiophène à thiophène et bi-thiophène ; (d) structure de la conformation de la chaîne avec la présence d'un défaut *cis* ; (e) représentation schématique de la conformation *all-trans* ; (f) représentation schématique d'un défaut *cis*.

Par STM, nous avons pu estimer les distances entre deux cycles voisins, 3HT et entre un cycle et son second voisin, b3HT (*cf.* Figure V-11 – e). Elles sont respectivement égales à  $3,80 \pm 0,05$  Å et à  $7,60 \pm 0,1$  Å. Les valeurs de 3HT et de b3HT sont légèrement inférieures à celles déterminées dans la chaîne relaxée<sup>34</sup>. Cette différence peut être due à l'épitaxie entre le polymère et le substrat, qui a pour effet de comprimer les chaînes de polymère. Cette vision est confirmée par la Figure V-11 – b où on aperçoit qu'un spot sur deux est « gros » et l'autre « petit ». Ce phénomène peut s'interpréter par un comportement différent entre deux cycles consécutifs. Un cycle sur deux serait légèrement décollé du substrat. Pour autant, on ne peut pas conclure sur la position (« accroché » ou « décollé » au substrat) du cycle thiophène donnant le plus de contraste électronique.

L'étude de l'auto-organisation du RR-P3HT et du RR-P3DDT, déposés sur du HOPG, par STM a permis de déterminer la structure que pouvait prendre une famille de polymères semi-conducteurs. Il en ressort des éléments cruciaux comme le phénomène d'épitaxie entre les groupements alkyls et le substrat, la taille des zones cristallisées ( $20 \times 20$  nm<sup>2</sup>) qui n'est pas très éloignée de la longueur moyenne des chaînes. Cependant, ces cristaux présentent quelques défauts (repliements chaînes, défauts de configuration).

Il faudrait maintenant pouvoir :

- contrôler le taux de couverture.
- augmenter la taille des zones cristallisées.
- réduire la présence de défauts dans l'échantillon.

Pour ce faire, nous avons entrepris une étude sur l'effet de différents paramètres de dépôt ou post dépôt qui permettra d'approfondir la connaissance structurale des P3ATs. Elle sera présentée dans le chapitre suivant.



## **Bibliographies**

- [1] S. K. Moore, IEEE Spectrum **39**, 55 (2002).
- [2] S. R. Forrest, Nature **428**, 911 (2004).
- [3] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, Advanced Materials **14**, 99 (2002).
- [4] K. E. Paul, W. S. Wong, S. E. Ready, et al., Applied Physics Letters **83**, 2070 (2003).
- [5] M. L. Chabiny, W. S. Wong, K. E. Paul, et al., Advanced Materials **15**, 1903 (2003).
- [6] B. S. Ong, Y. L. Wu, P. Liu, et al., Journal of the American Chemical Society **126**, 3378 (2004).
- [7] A. Babel and S. A. Jenekhe, Journal of the American Chemical Society **125**, 13656 (2003).
- [8] B. H. Hamadani and D. Natelson, Applied Physics Letters **84**, 443 (2004).
- [9] S. Scheinert and G. Paasch, Physica Status Solidi (a) **201**, 1263 (2004).
- [10] Z. Bao, A. J. Lovinger and A. Dodabalapur, Applied Physics Letters **69**, 3066 (1996).
- [11] L. Burgi, T. J. Richards, R. H. Friend, et al., Journal of Applied Physics **94**, 6129 (2003).
- [12] J. Ficker, A. Ullmann, W. Fix, et al., Journal of Applied Physics **94**, 2638 (2003).
- [13] W. Fix, A. Ullmann, J. Ficker, et al., Applied Physics Letters **81**, 1735 (2002).
- [14] H. Kokubo, T. Yamamoto, H. Kondo, et al., Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 Regular Papers, Short Notes & Review Papers **42**, 6627 (2003).
- [15] H. Sirringhaus, N. Tessler and R. H. Friend, Science **280**, 1741 (1998).
- [16] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, et al., Nature **401**, 685 (1999).
- [17] Y. Xu and P. R. Berger, Journal of Applied Physics **95**, 1497 (2004).
- [18] H. G. O. Sandberg, G. L. Frey, M. N. Shkunov, et al., Langmuir **18**, 10176 (2002).
- [19] Guangming-Wang, J. Swensen, D. Moses, et al., Journal of Applied Physics **93**, 6137 (2003).
- [20] B. S. Ong, Y. L. Wu, L. Jiang, et al., Synthetic Metals **142**, 49 (2004).
- [21] Z. L. Li, S. C. Yang, H. F. Meng, et al., Applied Physics Letters **84**, 3558 (2004).
- [22] V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, et al., Science **303**, 1644 (2004).
- [23] H. E. Katz, Z. N. Bao and S. L. Gilat, Accounts of Chemical Research **34**, 359 (2001).
- [24] V. Podzorov, S. E. Sysoev, E. Loginova, et al., Applied Physics Letters **83**, 3504 (2003).
- [25] O. D. Jurchescu, J. Baas and T. T. M. Palstra, Applied Physics Letters **84**, 3061 (2004).
- [26] K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, M. Guldstein, et al., Macromolecules **33**, 3120 (2000).
- [27] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, et al., Synthetic Metals **111-112**, 129 (2000).
- [28] T. J. Prosa, J. Moulton, A. J. Heeger, et al., Macromolecules **32**, 4000 (1999).
- [29] K. Tashiro, M. Kobayashi, T. Kawai, et al., Polymer **38**, 2867 (1997).
- [30] R. D. McCullough, Advanced Materials **10**, 93 (1998).
- [31] S. Nagamatsu, W. Takashima, K. Kaneto, et al., Macromolecules **36**, 5252 (2003).
- [32] E. Mena-Osteritz and P. Bauerle, Advanced Materials **13**, 243 (2001).
- [33] E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, et al., Angewandte Chemie-International Edition **39**, 2680 (2000).
- [34] H. Kasai, H. Tanaka, S. Okada, et al., Chemistry Letters **(7)**, 696 (2002).
- [35] Y. Terada, Byoung-Ki-Choi, S. Heike, et al., Nano Letters **3**, 527 (2003).



- [36] K. Kaneto, K. Harada, W. Takashima, et al., Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 Letters **38**, L1062 (1999).
- [37] S. Holdcroft, Journal of Polymer Science, Part B Polymer Physics **29**, 1585 (1991).
- [38] J. Liu, R. S. Loewe and R. D. McCullough, Macromolecules **32**, 57777 (1999).
- [39] T. Yamamoto, D. Oguro and K. Kubota, Macromolecules **29**, 1833 (1996).
- [40] B. Grevin, P. Rannou, R. Payerne, et al., Journal of Chemical Physics **118**, 7097 (2003).
- [41] P. Leclere, A. Calderone, D. Marsitzky, et al., Synthetic Metals **121**, 1295 (2001).
- [42] Shuxia-Yin, Chen-Wang, Xiaohui-Qiu, et al., Surface and Interface Analysis **32**, 248 (2001).
- [43] K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, W. Mammo, et al., Macromolecules **33**, 5481 (2000).
- [44] Y. Okawa and M. Aono, Journal of Chemical Physics **115**, 2317 (2001).
- [45] Y. Okawa and M. Aono, Nature **409**, 683 (2001).
- [46] H. J. Gao, K. Sohlberg, Z. Q. Xue, et al., Physical Review Letters **84**, 1780 (2000).
- [47] P. Samori, Journal Materials Chemistry **14**, 1353 (2004).
- [48] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, Nature **344**, 524 (1990).
- [49] M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler, Science **262**, 218 (1993).
- [50] B. Grevin and P. Rannou, Nature Materials **3**, 503 (2004).
- [51] H. Sacaguchi, H. Matsumura and H. Gong, Nature Materials **3**, 551 (2004).
- [52] P. Samori and J. P. Rabe, Journal of Physics-Condensed Matter **14**, 9955 (2002).
- [53] M. Brun, R. Demadrille, P. Rannou, et al., Advanced Materials **sous presse** (2004).

# *Chapitre VI :*

## Influence des paramètres de dépôt ou post dépôt sur la structure des échantillons de RR-P3HT et RR- P3DDT

<b>CHAPITRE VI – INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT OU POST DEPOT SUR LA STRUCTURE DES ECHANTILLONS DE RR-P3HT ET RR-P3DDT .....</b>	<b>157</b>
VI.1 – INFLUENCE DU TAUX DE COUVERTURE SUR LA STRUCTURE DU RR-P3HT .....	157
VI.2 – INFLUENCE DU TEMPS ET LE LA TEMPERATURE DE RECUIT SUR LE RR-P3HT .....	161
<i>VI.2.a – Traitement thermique à 333 K .....</i>	<i>162</i>
<i>VI.2.b – Traitement thermique à 358 K .....</i>	<i>164</i>
<i>VI.2.c – Traitement thermique à 388 K .....</i>	<i>167</i>
VI.3 – EFFET DU TAUX DE COUVERTURE SUR LE RR-P3DDT .....	168
<i>VI.3.a – Echantillon présentant un fort taux de couverture .....</i>	<i>168</i>
<i>VI.3.b – Echantillon de RR-P3DDT présentant un faible taux de couverture.....</i>	<i>170</i>
i) La phase compacte (zone $\alpha$ ) .....	171
ii) La phase supra-moléculaire (zones $\beta$ ) .....	171
iii) Dynamisme des chaînes de polymère.....	173
BIBLIOGRAPHIES .....	175

## **Chapitre VI – Influence des paramètres de dépôt ou post dépôt sur la structure des échantillons de RR-P3HT et RR-P3DDT**

On a vu dans le chapitre précédent quelle était l'auto-organisation de deux échantillons de la famille des poly(3-alkylthiophènes). Afin d'approfondir la compréhension des processus mis en jeu lors de l'organisation de ces polymères semi-conducteurs sur le substrat, une étude de la structure en fonction des paramètres de dépôt ou post dépôt a été entreprise.

Dans un premier temps, l'influence du taux de couverture sur la structure du RR-P3HT sera présentée, ensuite l'échantillon sera soumis à un traitement thermique. Enfin, on constatera la coexistence de deux phases pour un échantillon de RR-P3DDT faiblement couvert.

### **VI.1 – Influence du taux de couverture sur la structure du RR-P3HT**

L'importance des interactions polymère/substrat mises en évidence dans le chapitre précédent<sup>1-3</sup>, va être confirmée par les études d'auto-organisation du RR-P3HT en fonction du taux de couverture. Dans la limite où le taux de couverture est inférieur à 100 %, les résultats présentés ci-après sous entendent que le taux de couverture est proportionnel à la quantité de solution déposée. Pour mener ces études, nous avons comparé un **échantillon A de RR-P3HT de taux de couverture estimé de 25 %** (5  $\mu$ l d'une solution concentrée à 2,5  $\mu$ g de RR-P3HT par ml de chloroforme sur un substrat de 7 x 7 mm d'HOPG) à un **échantillon B de RR-P3HT de taux de couverture proche de 100 %** (20  $\mu$ l d'une solution concentrée à 2,5  $\mu$ g de RR-P3HT par ml de chloroforme sur un substrat de 7 x 7 mm d'HOPG). Le calcul du taux de couverture a été décrit de manière plus approfondie dans le chapitre V. Pour ce calcul, on considère une inter-digitation complète des groupements alkyls ( $d_{cc} \approx 1,4$  nm)<sup>1, 2, 4</sup>.

A l'échelle mésoscopique (*cf.* Figure VI-1), le taux de couverture estimé d'après les analyses de reconnaissance de forme est en accord avec le taux calculé à partir des paramètres du dépôt. On s'aperçoit que la variation du taux de couverture entre l'échantillon A et l'échantillon B est directement proportionnelle à la variation de quantité de solution déposée. Ce premier résultat montre la facilité avec laquelle on peut contrôler le taux de couverture, par le biais de la quantité de solution déposée.

L'échantillon B, qui présente un fort taux de couverture, est réalisé de la manière suivante : une première goutte de 5  $\mu$ l de solution de RR-P3HT est déposée. Après évaporation du solvant, on répète ces opérations de manière à obtenir une mono-couche (4 répétitions). Le dépôt de 20  $\mu$ l de RR-P3HT correspond à un taux de couverture de 100 %, or la Figure VI-1 – b en présente un taux de couverture compris entre 85 et 90 %. Cette différence entre la mono-couche complète et le taux de couverture obtenu peut s'expliquer par les incertitudes qui règnent sur la quantité de solution déposée ( $\pm 0,5$   $\mu$ l par goutte).

Bien que le dépôt soit réalisé en plusieurs étapes, l'échantillon B tend vers une structure bidimensionnelle complète avant de créer des cristaux tridimensionnels, ce qui est assez remarquable. Dans un premier temps, le polymère vient occuper les zones libres du substrat de graphite tant qu'il en reste. Ce phénomène montre, encore une fois, l'importance des interactions polymère/substrat qui gouvernent l'organisation du polymère sur le substrat<sup>1, 2, 4-6</sup>. Pour la première couche, on peut estimer que nous avons une croissance de type couche par couche (« layer by layer »<sup>7, 8</sup>).

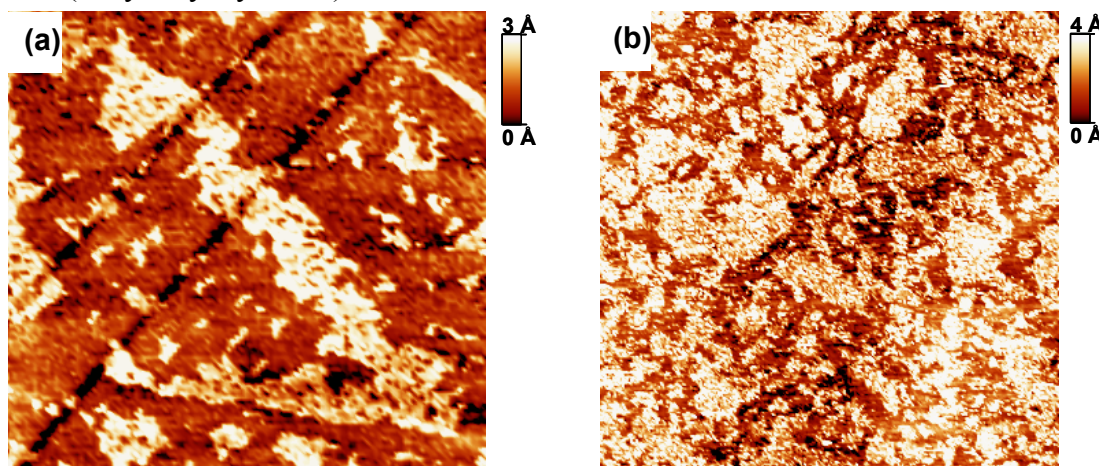


Figure VI-1: (a) image de 548 x 548 nm,  $V_g = 0,8$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution de 6,2 nm) du RR-P3HT ayant un taux de couverture d'environ 25 % ; (b) image de 545,5 x 545,5 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution de 2,4 nm) du RR-P3HT ayant un taux de couverture supérieur à 85 %.

L'étude à une échelle plus locale permet de visualiser directement l'arrangement des chaînes du polymère semi-conducteur (*cf.* Figure VI-2).

L'échantillon A de RR-P3HT (*cf.* Figure VI-2 – a) a été présenté plus en détail dans le chapitre précédent. L'orientation des domaines cristallins se fait suivant les trois axes de symétrie du substrat. L'échantillon présente des repliements de chaînes ( $60^\circ$ ,  $120^\circ$  et réguliers), une distance inter-chaîne  $d_{cc}$  de 1,4 nm et une longueur de cohérence des zones cristallines d'une vingtaine de nanomètres.

La structure de l'échantillon B de RR-P3HT présente une toute autre organisation. La Figure VI-2 – b montre des zones cristallisées incluses dans une matrice amorphe. Les domaines cristallisés, présents en petit nombre, possèdent les mêmes caractéristiques que ceux de l'échantillon A. Le nouveau phénomène, lié à l'augmentation du taux de couverture, est l'apparition de domaines non ordonnés sur la surface du substrat.

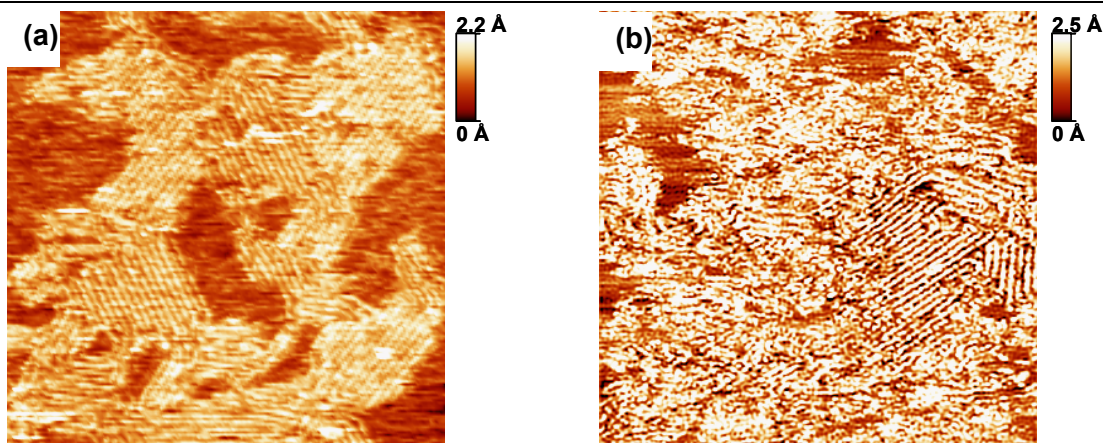


Figure VI-2 : (a) image de 82,5 x 82,5 nm,  $V_g = 0,8$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution de 0,5 nm) du RR-P3HT ayant un taux de couverture d'environ 25 % ; (b) image de 80,8 x 80,8 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution de 0,2 nm) du RR-P3HT ayant un taux de couverture d'environ 91 %.

Cette apparition de zones amorphes peut venir de la méthode de préparation de l'échantillon. En effet, le dépôt par quatre gouttes successives n'est peut être pas la meilleure manière de faire, le dépôt d'une goutte de concentration quatre fois plus concentrée que précédemment pourrait être plus propice à une meilleure organisation des chaînes. Cependant, lorsque le taux de couverture devient grand (proche de 100 %), les chaînes polymères ont de moins en moins de liberté pour s'organiser de manière à minimiser l'énergie du système, ce qui pourrait expliquer le phénomène. L'auto-organisation est donc régie par :

- le taux de couverture. Lorsque ce dernier est élevé, il reste peu de place sur le substrat pour la relaxation des chaînes de polymère. Elles seront obligées de se positionner dans les endroits restants libres.
- le temps mis par le chloroforme (solvant) pour s'évaporer. La durée d'évaporation étant courte (quelques secondes), les chaînes de polymère n'ont pas assez de temps pour relaxer entièrement et s'organiser de manière à créer uniquement des zones ordonnées.

Les paramètres ci-dessus montrent l'importance du choix du solvant. Un solvant présentant une température d'ébullition plus élevée laisserait un temps plus important aux chaînes de polymère pour relaxer. Ceci aiderait sûrement à créer un plus grand nombre de zones cristallisées. *Mena-Osteritz et al.*<sup>4,9</sup> obtiennent en milieu liquide des structures entièrement ordonnées pour des échantillons fortement couverts avec un solvant présentant un temps d'évaporation très long. Cependant, le chloroforme utilisé dans nos expériences présente l'avantage de solubiliser toutes les chaînes (peu importe leurs longueurs), de permettre un simple dépôt par goutte et surtout de travailler en milieu sec quelques minutes après la préparation de l'échantillon. De plus, les résultats présentés sur les échantillons faiblement couverts montrent que cette technique permet l'organisation des chaînes, malgré un temps d'évaporation du solvant court. L'apparition des zones non ordonnées est uniquement due au fort taux de couverture.

Toutes proportions gardées (système 2D dans notre cas), l'image (de zones ordonnées noyées dans une matrice amorphes) qui se dégage de ces résultats illustre très clairement le modèle de désordre hétérogène généralement proposé et utilisé pour décrire la physique des polymères conducteurs.

Dans l'idée d'améliorer l'organisation des chaînes de notre échantillon de RR-P3HT, nous avons étudié l'évolution de la structure en fonction d'un traitement thermique.

## **VI.2 – Influence du temps et de la température de recuit sur le RR-P3HT**

Certains auteurs rapportent l'influence considérable d'un traitement thermique sur les propriétés électroniques<sup>10, 11</sup> et structurales<sup>12-16</sup> des polymères semi-conducteurs. Se pose alors la question de la température à laquelle il faut effectuer le recuit de nos matériaux afin d'obtenir les meilleurs résultats. Nous avons fait le choix des températures de recuit en fonction de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des groupements alkyls greffés sur la chaîne de polythiophène. Dans notre cas, où le système présente de fortes interactions polymère/substrat, il est difficile de les évaluer. *Rannou et al.* ont effectué des mesures de  $T_g$  sur des échantillons massifs (« bulk ») de RR-P3HT. Dans ces conditions, la  $T_g$  est égale à 296 K à  $\pm 10$  K. Nous nous sommes appuyés sur ces résultats pour fixer les températures de recuit, tout en sachant que la configuration des échantillons n'est pas la même que dans le « bulk ». Dans nos mono-couches bidimensionnelles, la température de transition vitreuse peut en effet être très différente de celle du « bulk ». Dans les films massifs, seules les interactions polymère/polymère sont présentes. Dans notre cas, il faut tenir compte des interactions polymère/substrat qui jouent un rôle primordial.

L'échantillon B, fortement couvert, subira trois recuits :

- le premier, à une température de 333 K maintenue pendant une heure.
- le deuxième, à une température de 358 K maintenue pendant deux heures et demie.
- le troisième, à une température de 388 K maintenue pendant deux heures et demie.

Ces traitements thermiques ont été réalisés sous atmosphère neutre (200 mb d'argon). Après la durée du recuit, la descente en température a été effectuée à environ 1 K/min (*cf.* Figure VI-3).



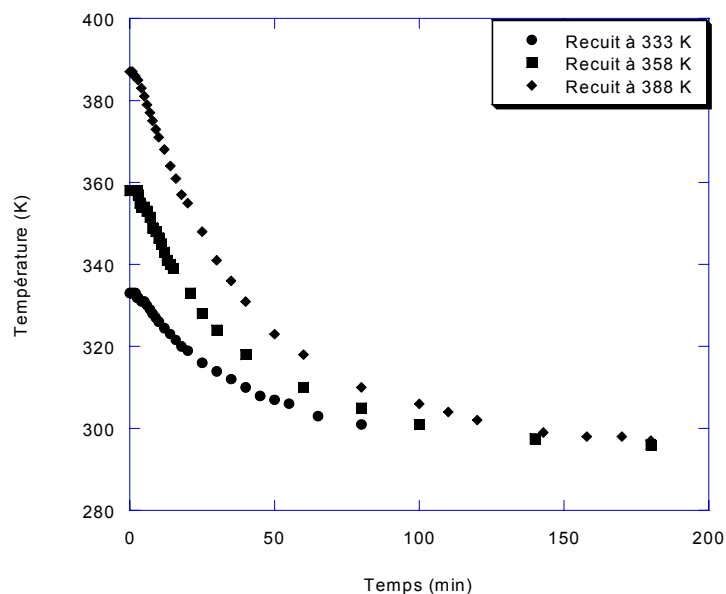


Figure VI-3 : Descente en température après le traitement thermique.

### VI.2.a – Traitement thermique à 333 K

Les images (a) et (c) de la Figure VI-4 présentent, à l'échelle mésoscopique, les images de l'échantillon de RR-P3HT avant et après traitement thermique à 333 K. La comparaison de ces deux images montre l'augmentation de la taille des zones couvertes par le polymère après le traitement thermique améliorant ainsi le chemin de percolation. Il est possible que le taux de couverture ait subi une légère diminution (dans la barre d'erreur des mesures de reconnaissance de forme). On peut raisonnablement supposer que l'on a un début de croissance tridimensionnelle des polycristaux (suivant la normale au substrat). Ce phénomène est confirmé par l'apparition de zones très claires sur les « patches » de polymères (*cf.* Figure VI-4 – b). Ce phénomène sera discuté plus en détail ultérieurement.

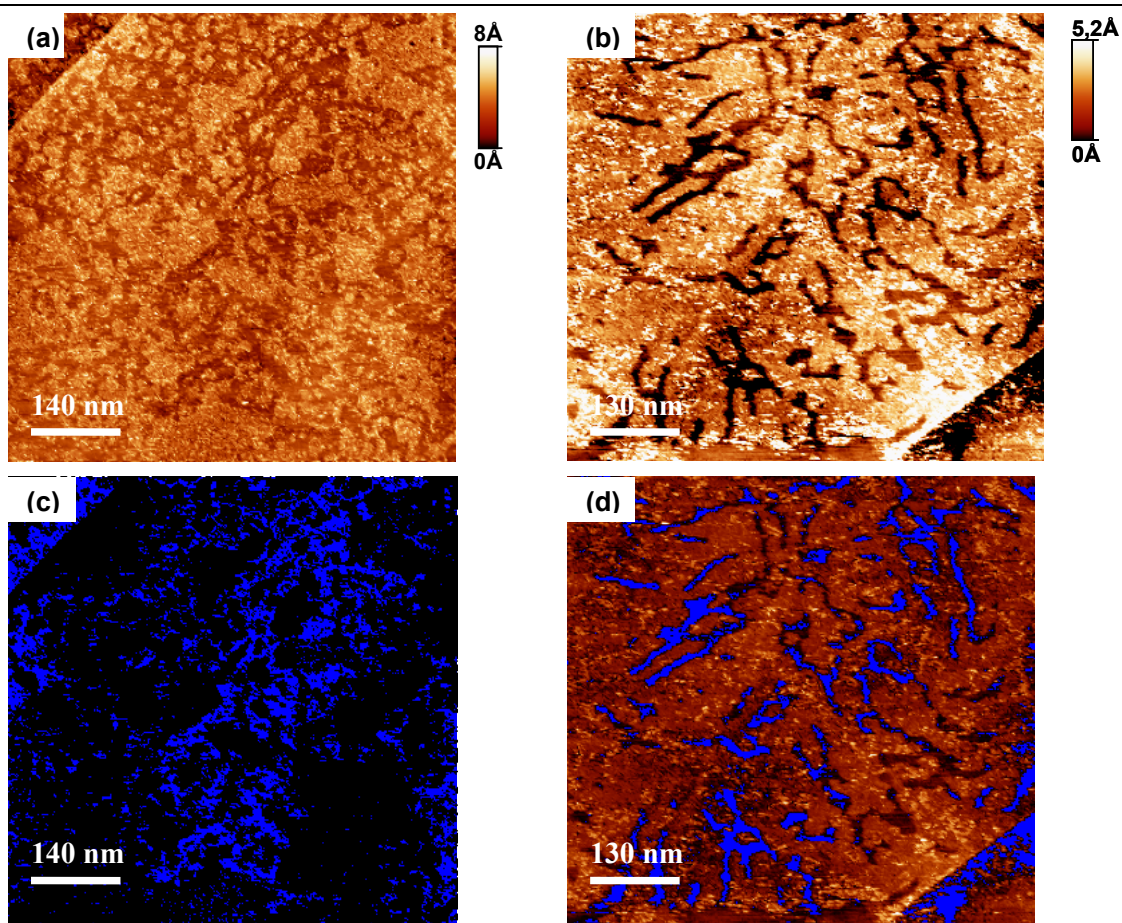


Figure VI-4 : (a) image de 708,5 x 708,5 nm,  $V_g = 0,9$  V,  $I_t = 0,9$  nA, (résolution de 2,4 nm) du RR-P3HT ; (b) image de 645 x 645 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution de 2,2 nm) du RR-P3HT après un recuit à 333 K pendant une heure ; (c) Analyse de forme de l'image (a), taux de couverture d'environ 91 % pour un seuil de 2,3 Å ; (d) Analyse de forme de l'image (b), taux de couverture d'environ 86,5 % pour un seuil de 2,7 Å.

Si l'effet du recuit est visible à l'échelle mésoscopique, que dire des résultats sur l'arrangement des chaînes de RR-P3HT ? La comparaison des images de la Figure VI-5 montre une nette augmentation de la surface occupée par les zones cristallisées aux dépens des zones amorphes. Les domaines cristallins créés présentent les mêmes caractéristiques que dans l'échantillon à faible taux de couverture, c'est-à-dire une symétrie trois de l'orientation des polycristaux, une distance inter-chaînes  $d_{cc}$  de 1,4 nm, etc. Le traitement thermique a eu pour effet de recristalliser l'échantillon.

L'alignement des chaînes de polymère présente encore quelques repliements. Ce phénomène de recristallisation s'explique de la manière suivante ; la température à laquelle on effectue le recuit semble limiter fortement les effets des interactions polymère/substrat. L'épitaxie entre les groupements alkyls et le réseau de graphite n'étant plus prépondérante, les chaînes de polymère commencent à relaxer et à se mouvoir sur la surface du substrat. Un refroidissement lent laisse le temps aux chaînes polymères de prendre une configuration plus organisée, limitant les zones amorphes et les repliements de chaînes.

Si on s'affranchit de manière notable des interactions polymère/substrat par rapport aux interactions polymère/polymère, cette dernière devenant prédominante entraîne la

création d'une deuxième couche de polymère, voire davantage. Cet effet est peu visible à 333 K, par contre il sera plus net pour des températures de recuits plus élevées.

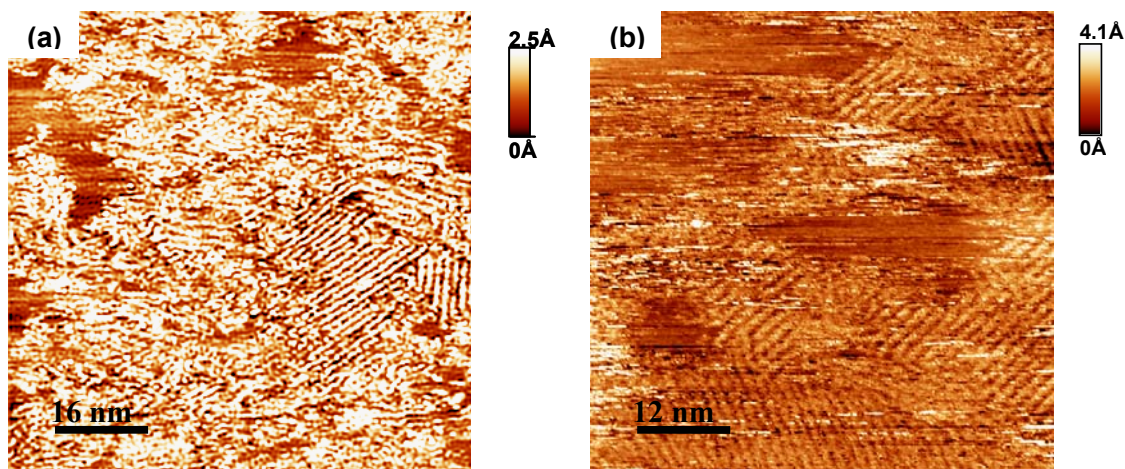


Figure VI-5 : (a) image de 80,8 x 80,8 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution de 0,2 nm) du RR-P3HT ; (b) image de 61 x 61 nm,  $V_g = 0,9$  V,  $I_t = 0,9$  nA, (résolution de 0,2 nm) du RR-P3HT après un recuit à 333 K.

L'influence du traitement thermique à 333 K sur l'organisation structurale du polymère est très nette. Cependant, quelques défauts (repliements) sont encore présents sur la surface du substrat. Afin de tenter de les éliminer, on modifie les paramètres du traitement thermique des expériences.

- La température : elle modifie l'importance des interactions polymère/substrat, plus elle est élevée, moins le phénomène d'épitaxie est fort pendant le recuit.
- Le temps pendant lequel la température du recuit est maintenue. Plus ce temps est long, plus les chaînes auront le temps pour relaxer et se mouvoir sur la surface, afin de créer des zones ordonnées.

Néanmoins, on ne peut pas effectuer des traitements thermiques avec des températures trop élevées : dans un premier temps, le polymère serait dégradé et, dans un second temps, en annihilant complètement les effets des interactions polymère/substrat par rapport aux autres interactions. On se dirigerait vers une structure 3D et non vers une structure 2D très organisée. Le temps du recuit est le paramètre le plus délicat à estimer. Si la durée du recuit est longue, on favorise la relaxation des chaînes de polymère, mais, si les effets des interactions polymère/substrat sont trop faibles, on favorisera alors la croissance tridimensionnelle des polycristaux. Pour ces différentes raisons, on effectue un nouveau recuit sur l'échantillon B, à une température de 358 K, d'une durée de deux heures et demie.

## VI.2.b – Traitement thermique à 358 K

Après ce nouveau recuit à 358 K, les images à l'échelle mésoscopique de la Figure VI-6 comparant l'arrangement des zones de polymères ne montrent pas (ou très peu) de différence par rapport au recuit à 333 K. Le seul changement observé pourrait être une diminution du taux de couverture avec l'augmentation de la température de recuit. Si cette diminution du



taux de couverture est réelle et sachant que la quantité de solution de RR-P3HT ne varie pas sur la surface du substrat, ceci pourrait indiquer la création de zones à trois dimensions. En conclusion, on considère qu'à l'échelle mésoscopique, une température de recuit à 333 K pendant une heure est suffisante pour obtenir la plus grande taille des domaines de polymères.

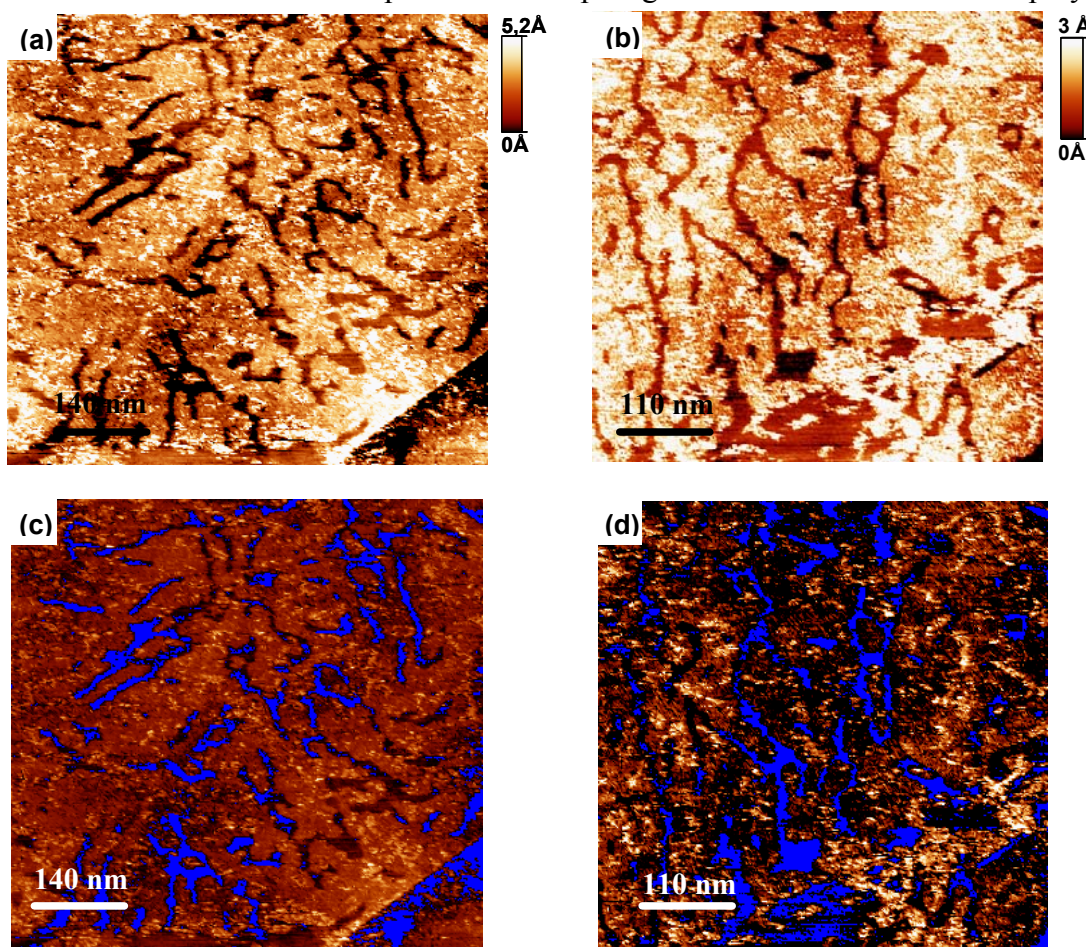


Figure VI-6 : (a) image de 645 x 645 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution de 2,2 nm) du RR-P3HT après un recuit à 333 K pendant une heure ; (b) image de 546 x 546 nm,  $V_g = 0,9$  V,  $I_t = 0,9$  nA, (résolution de 1,8 nm) du RR-P3HT après un recuit à 358 K pendant une heure ; (c) analyse de reconnaissance de forme de l'image (a), taux de couverture d'environ 86,5 % pour un seuil de 2,3 Å ; (d) analyse de reconnaissance de forme de l'image (b), taux de couverture d'environ 84 % pour un seuil de 1,2 Å.

Si l'évolution de la structure après ce nouveau traitement thermique n'est pas des plus spectaculaires, on peut quand même noter quelques améliorations sur l'arrangement des chaînes de polymère. Par rapport au recuit précédent, certaines caractéristiques n'ont pas changé comme la distance inter-chaînes et la symétrie trois des axes d'orientations des domaines cristallins. Le premier effet remarquable de ce nouveau recuit a été de faire totalement disparaître la présence des zones amorphes au profit des zones ordonnées. La seconde amélioration a été de limiter (voire de supprimer) le nombre de défauts donnant lieu à des repliements de chaînes (*cf.* Figure VI-7 - droite). Ceci a pour conséquence d'augmenter légèrement la taille des zones cristallisées, qui devient désormais de l'ordre de la longueur moyenne des chaînes.

Pour conclure sur l'intérêt d'une température de recuit aussi élevée, il faut considérer les autres effets induits. Le profil de hauteur de la Figure VI-7 – c montre la création d'une deuxième couche de polymère, d'épaisseur apparente  $2,5 \pm 0,2$  Å alors que celle de la monocouche est de 1 Å (Attention ces valeurs de hauteurs données par le STM ne sont pas les hauteurs réelles de l'échantillon, ce phénomène sera expliqué dans le chapitre VII). Cet effet est possible car l'influence des interactions polymère/substrat a fortement diminué au profit des interactions polymère/polymère, lors du recuit à 358 K. Ce couple de température et de temps de recuit (358 K, 2h30) semble être la limite à ne pas dépasser pour éviter de créer des polycristaux tridimensionnels.

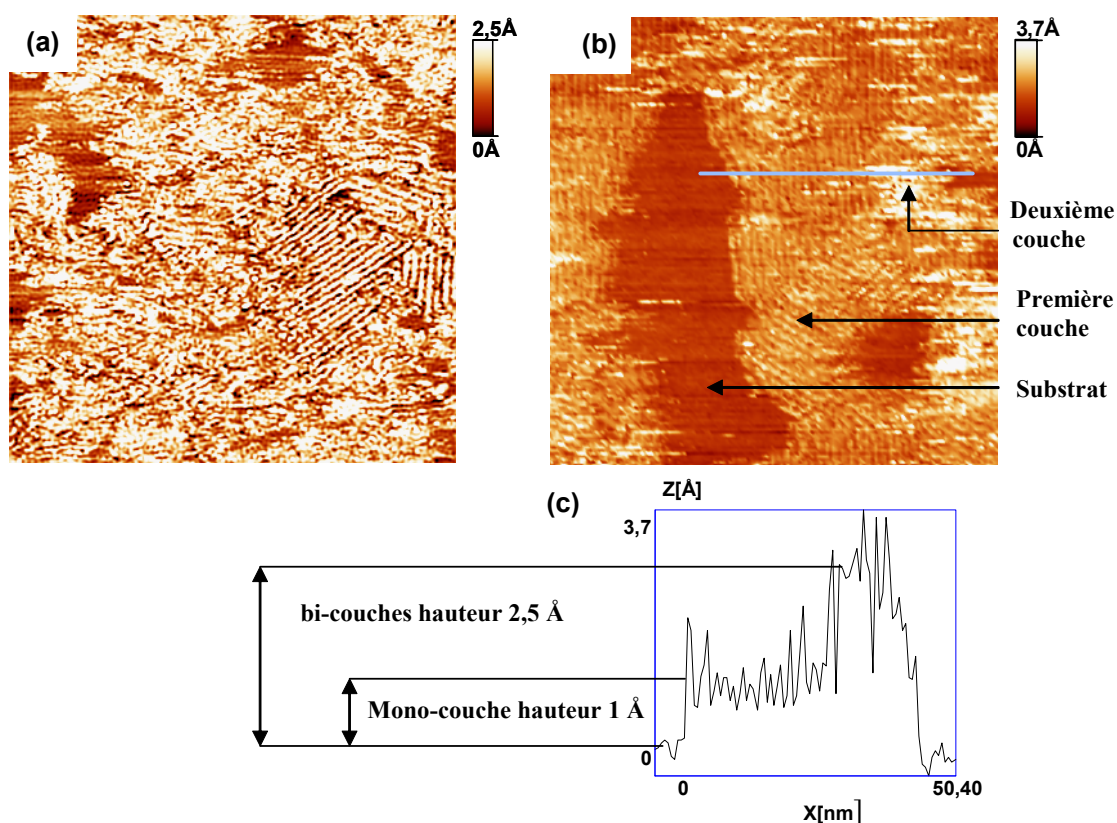


Figure VI-7 : (a) image de  $80,8 \times 80,8$  nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 0,8$  nA, (résolution de 0,2 nm) du RR-P3HT ; (b) image de  $82,5 \times 82,5$  nm,  $V_g = 0,9$  V,  $I_t = 0,9$  nA, (résolution de 0,5 nm) du RR-P3HT après un recuit à 358 K pendant deux heures et demie ; (c) profil de hauteur d'une zone de polymère de l'image (b).



### **VI.2.c – Traitement thermique à 388 K**

Cette étude s'achève par un traitement thermique à une température de 388 K pendant une durée de deux heures et demie. La structure à l'échelle mésoscopique montre une forte diminution du taux de couverture du substrat, il est désormais inférieur à 70 % (*cf.* Figure VI-8). On constate que cette température de traitement thermique est trop élevée pour créer uniquement des domaines bidimensionnels. Dans le cas précis, des domaines tridimensionnels ont été créés.

Au niveau du polycristal, la résolution topographique obtenue sur les images n'a pas été « bonne ». On explique cette difficulté de deux manières : soit parce que les conditions d'imagerie n'était pas pertinente pour l'analyse, soit parce que la structure tridimensionnelle des polycristaux empêche d'obtenir une bonne résolution (barrière tunnel trop importante). Si il y a eu réellement croissance tridimensionnelle, résultat confirmé par l'analyse de la reconnaissance de forme, on attribue ce phénomène à la température de recuit trop forte. L'influence des effets d'épitaxie entre le polymère et le substrat a fortement diminué lors du recuit au profit des interactions polymère/polymère créant ainsi des zones de polymère tridimensionnelles.

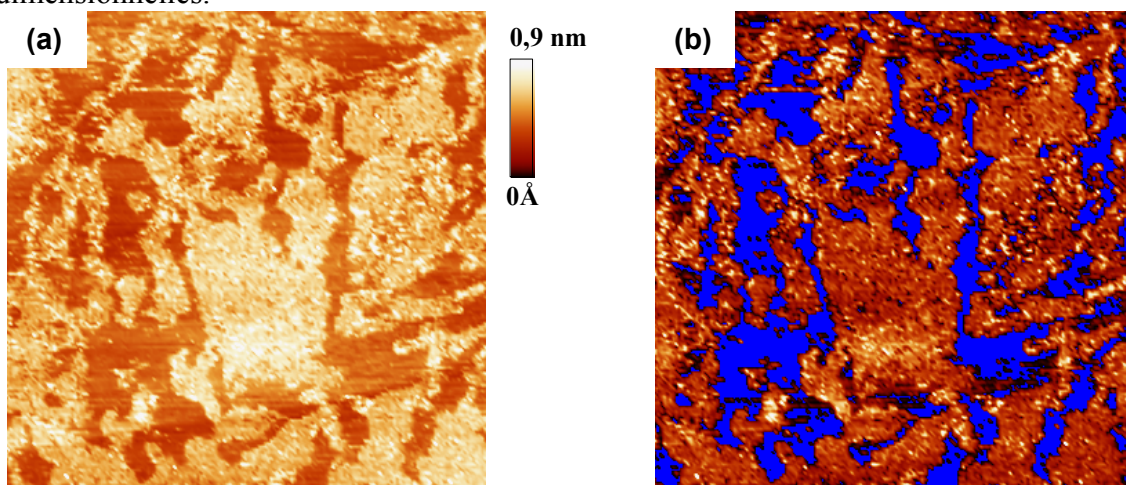


Figure VI-8 : (a) image de 550 x 550 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 0,4$  nA, (résolution de 3,3 nm) du RR-P3HT, après un recuit à 388 K pendant deux heures et demie ; (b) analyse de reconnaissance de forme de l'image (a), taux de couverture d'environ 68,2 % pour un seuil de 2,1 Å.

En conclusion, l'étude des paramètres de dépôt ou de post dépôt sur la structure du RR-P3HT a mis en évidence que :

- le taux de couverture (s'il est inférieur à 100 %) est proportionnel à la quantité de solution déposée sur le substrat.
- dans le système étudié, les interactions entre le polymère et le substrat sont prépondérantes. Elles privilégient la structure à deux dimensions aux dépens de celle à trois dimensions.
- la structure des polycristaux peut être modifiée par un traitement thermique ou par des effets extérieurs (interaction pointe-échantillon).

### **VI.3 – Effet du taux de couverture sur le RR-P3DDT**

Précédemment, nous avons montré qu'un facteur clé influant l'auto-organisation du RR-P3HT est l'épitaxie entre les groupements alkyls et le substrat. En partant de cette idée, on espère en étudiant le RR-P3DDT, améliorer les propriétés de stabilité d'absorption du polymère sur le graphite par le biais de l'augmentation de la longueur des groupements alkyls greffés sur la chaîne de polymère (HT :  $C_6H_{13}$ , DDT :  $C_{12}H_{25}$ ). De plus, on espère approfondir les travaux réalisés sur le taux de couverture du RR-P3HT.

#### **VI.3.a – Echantillon présentant un fort taux de couverture**

Dans les images de la Figure VI-9 sont présentés la structure et le taux de couverture d'un échantillon de RR-P3DDT. On constate un taux de couverture (environ 74 %) qui est en accord avec l'estimation pouvant être calculée d'après les données de dépôt. En effet, 17,5  $\mu$ l d'une solution de 2  $\mu$ g de RR-P3DDT par ml de chloroforme représente 74 %. Comme dans le cas du RR-P3HT, on retrouve la totalité du matériau déposée en mono-couche sur le substrat. La transformée de Fourier de l'image dans l'espace réel (*cf.* Figure VI-9 – c) confirme la symétrie trois des polycristaux, la distance inter-chaînes  $d_{cc}$  de 2,1 nm et une taille de domaines cristallins de 13 x 13 nm<sup>2</sup>.

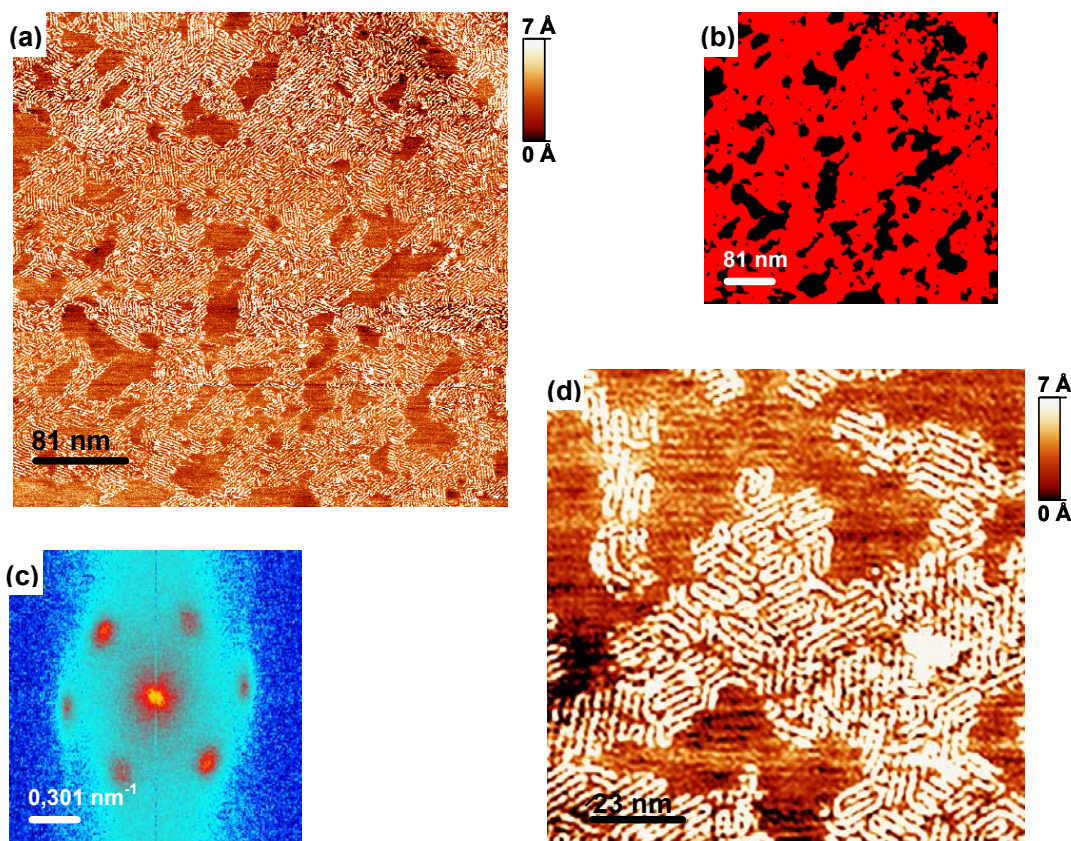


Figure VI-9 : (a) image de 404 x 404 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 0,15$  nA, (résolution de 0,7 nm) du RR-P3DDT ; (b) analyse de reconnaissance de forme de l'image (a), taux de couverture d'environ 74 % pour un seuil de 3 Å ; (c) transformé de Fourier de l'image (a) ; (d) image de 112,5 x 112,5 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 0,3$  nA, (résolution de 0,5 nm) du RR-P3DDT.

La Figure VI-9 – d montre que seules des zones cristallisées sont présentes sur le substrat. Sa structure est décrite plus en détail dans le chapitre V. On rappelle que l'échantillon de RR-P3HT, présentant le même taux de couverture, possède une faible proportion de domaines cristallins inclus dans une matrice amorphe. Les domaines amorphes du RR-P3HT avaient été supprimés après que l'échantillon ait subi un traitement thermique au dessus de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des groupements alkyls. Dans le cas du RR-P3DDT, on explique la présence exclusive de zones cristallines par un effet similaire. En effet, en augmentant la longueur des groupements alkyls, nous avons abaissé leur température de transition vitreuse. Sur des films massifs de RR-P3DDT, la mesure de  $T_g$  obtenue par *Rannou et al.* est de 254 K à  $\pm 10$  K. Même si le système à deux dimensions est différent d'un film massif, notamment à cause de l'épitaxie entre le polymère et le substrat, on estime que lors des expériences à température ambiante, on se situe un peu au-dessus (ou aux alentours) de la  $T_g$  des groupements alkyls. On se retrouve dans le cas présent, à sonder un échantillon qui subit une sorte de léger recuit permanent. Les conditions de dépôt et la température d'analyse des échantillons jouent un rôle prépondérant sur les paramètres structuraux<sup>6, 16-18</sup>. Cependant, malgré une température d'expérience au dessus de la  $T_g$ , les interactions polymère/substrat restent prépondérantes. Cette idée est confirmée par deux effets :



- la surface de l'échantillon reste stable lors de l'enregistrement des images (peu de mouvement de chaînes).
- la structure du RR-P3DDT reste bidimensionnelle.

Toute proportion gardée, cette configuration du RR-P3DDT ressemble à celle du RR-P3HT ayant subi le recuit à 333 K.

### VI.3.b – Echantillon de RR-P3DDT présentant un faible taux de couverture

Dans le RR-P3HT, le taux de couverture est directement proportionnel à la quantité de solution déposée sur le substrat. Pour confirmer ce résultat, nous avons étudié la variation du taux de couverture en fonction de la quantité de solution déposée de RR-P3DDT. 5  $\mu$ l de solution concentrée à 2  $\mu$ g de RR-P3DDT par ml de chloroforme est déposée sur le substrat, ceci devant a priori correspondre à un taux de couverture d'environ 25 %.

Les images (a) et (b) de la Figure VI-10 présentent la structure de l'auto-organisation du RR-P3DDT déposé dans l'objectif d'atteindre un faible taux de couverture et sa transformée de Fourier. L'analyse des images montre un résultat très surprenant. Même si on accorde un taux de couverture égal à 25 % sur l'ensemble de l'échantillon, la répartition des zones de polymère n'est pas vraiment celle attendue. Alors que le RR-P3HT présentait un taux de couverture uniforme du substrat, la situation est plus contrastée dans le RR-P3DDT : des zones du substrat totalement couvertes coexistent avec d'autres zones totalement dépourvues de tout polymère.

Malgré des conditions de dépôt et d'observations proches de celles du RR-P3HT, l'organisation des domaines de RR-P3DDT apparaît très différente. Ainsi, le deuxième résultat remarquable vient de la cohabitation entre deux types d'arrangement cristallin, la phase  $\alpha$  identique à la structure déjà décrite (encadrée dans la Figure VI-10) et une nouvelle phase  $\beta$  encore jamais observée.

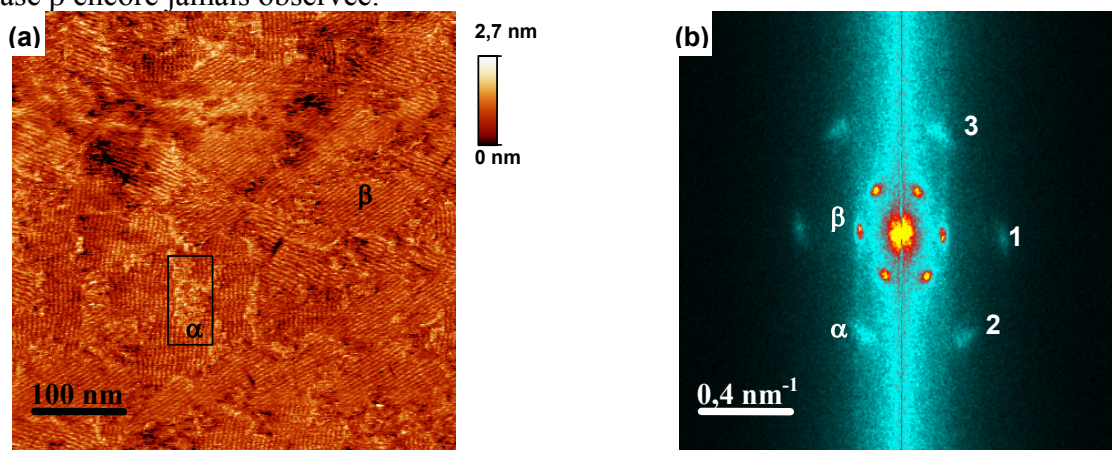


Figure VI-10 : (a) image de 500 x 500 nm,  $V_g = 0,9 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,9 \text{ nA}$ , (résolution de 0,5 nm) du RR-P3DDT ; (b) transformée de Fourier de l'image (a) caractérisant les deux phases présentes sur le substrat.

---

### **i) La phase compacte (zone $\alpha$ )**

La phase  $\alpha$  possède les mêmes caractéristiques que celles de la phase unique obtenue pour un fort taux de couverture. L'arrangement des polycristaux est toujours de symétrie trois, la distance inter-chaînes  $d_{cc}$  reste d'environ 2,2 nm, et la taille des domaines  $\alpha$  est de l'ordre de la dizaine de nanomètres (*cf.* Figure VI-11 – b). Ces zones sont en minorité sur le substrat, la majorité des chaînes s'arrangent suivant la nouvelle phase  $\beta$ .

### **ii) La phase supra-moléculaire (zones $\beta$ )**

Les images de la Figure VI-11 présente la structure du RR-P3DDT faisant cohabiter la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ . Les zones de phase  $\alpha$  sont incluses dans la phase  $\beta$ . La structure des chaînes de cette phase  $\beta$  est schématisée dans la Figure VI-11 – e, et est caractérisée par une modulation  $d_1$  de largeur 2,2 nm. Cette modulation est interprétée comme la signature d'un « amas » supramoléculaire de chaînes de polymère. A l'intérieur de ces amas, les chaînes seraient en inter-digitation complète et ne présenteraient pas de repliement. L'espacement  $d_2$  représentant la distance la plus proche entre deux modulations voisines, est égal à 3,2 nm. Cette distance représenterait l'écart entre deux chaînes de polymère non inter-digitées. La distance  $d_3$ , égale à 5,4 nm, est la somme de  $d_1 + d_2$ , elle représente la périodicité de la structure du système. Ainsi, la phase  $\beta$  serait constituée d'enchaînement alternatif de chaînes complètement inter-digitées avec d'autres qui ne le sont pas. Même si les chaînes ne sont pas inter-digitées, elles gardent une cohérence qui permet de former des domaines cristallins de grande taille. Il existe donc une interaction qui fait que les chaînes de polymère ne s'ignorent pas.

La phase  $\beta$  possède, comme la phase  $\alpha$ , une symétrie trois des orientations des axes cristallins. Cependant, la taille des domaines orientés de la phase  $\beta$  est d'au moins un ordre de grandeur supérieure à celle de la phase  $\alpha$ . La longueur moyenne des chaînes de RR-P3DDT déterminée dans le chapitre V est de 18 nm. Or on s'aperçoit, d'après l'image (a) de la Figure VI-11, que les zones de phase  $\beta$  créées ont une longueur de cohérence supérieure. Cette caractéristique est importante et montre la possibilité de créer des systèmes, possédant une seule orientation des chaînes, avec des dimensions supérieures aux longueurs de chaînes. Ce résultat est intéressant dans le cas de nouveaux développements pour améliorer les propriétés de transport.

Par transformée de Fourier de l'image topographique (*cf.* Figure VI-10 – b), on retrouve les caractéristiques de ces deux phases ( $\alpha$  et  $\beta$ ). On constate la symétrie trois des domaines cristallins dans les deux phases (deux hexagones sur la Figure VI-10 – b). Les axes de symétrie des deux phases sont suivant les mêmes orientations, ceci montre encore une fois l'épitaxie qui existe entre le polymère et le substrat. On peut aussi déterminer la distance inter-chaînes (2,2 et 5,4 nm).

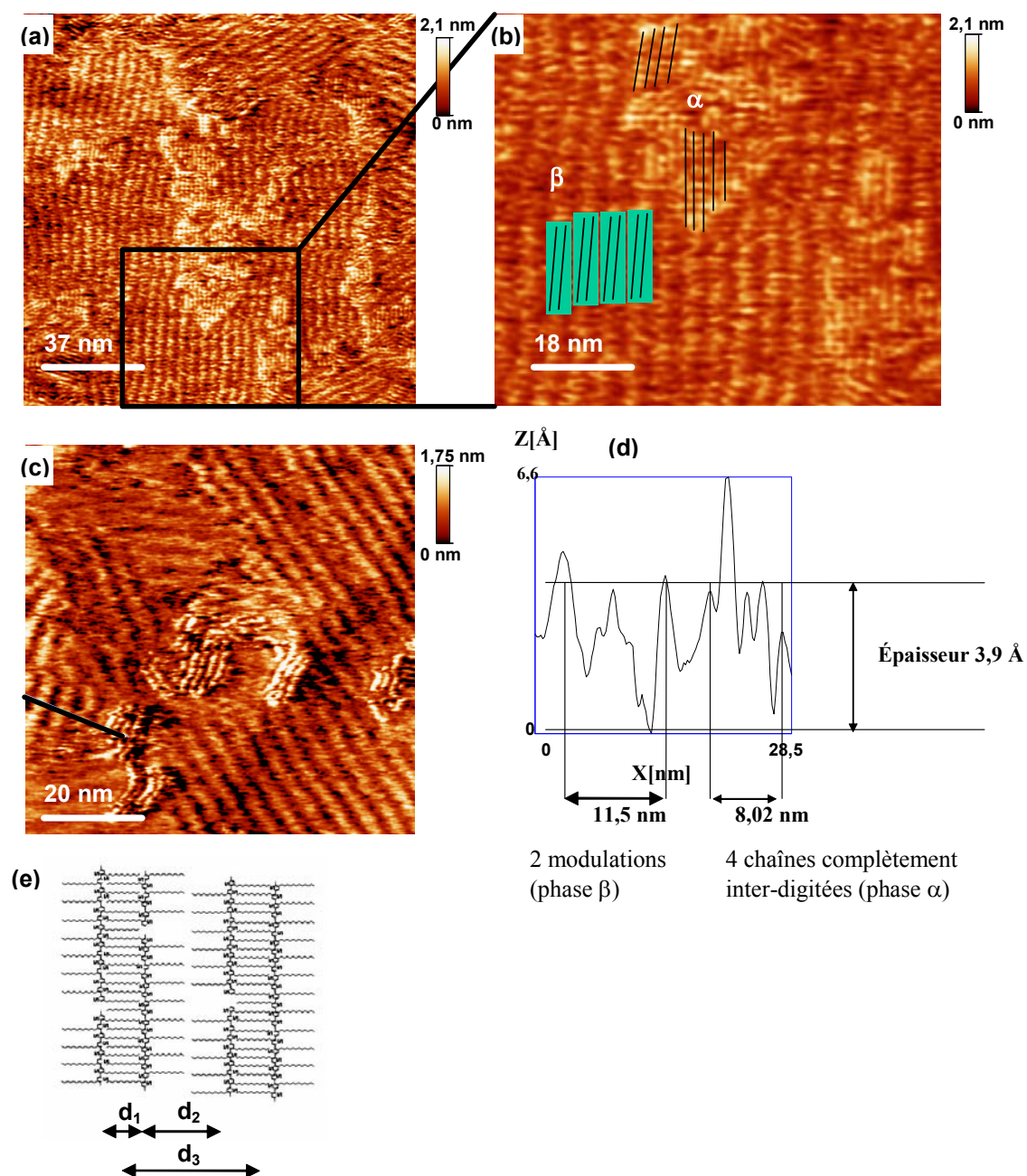


Figure VI-11 : (a) image de 186,5 x 186,5 nm,  $V_g = 0,9$  V,  $I_t = 0,7$  nA, (résolution de 0,5 nm) du RR-P3DDT ; (b) image de 87,5 x 76,5 nm,  $V_g = 0,9$  V,  $I_t = 0,7$  nA, (résolution de 0,5 nm) du RR-P3DDT ; (c) image de 98,5 x 98,5 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 0,3$  nA, (résolution de 0,2 nm) du RR-P3DDT ; (d) profil de hauteur de la trace situé sur l'image (c) ; (e) représentation schématique de la structure des chaînes dans la phase  $\beta$ .



### iii) Dynamisme des chaînes de polymère

Comme la température d'expérience (dépôt du film et enregistrement des images) est supérieure à la température de transition vitreuse des groupements alkyls, les interactions polymère/substrat ne sont plus assez fortes pour stabiliser le polymère sur le substrat. A cause du mouvement intrinsèque du polymère recherchant la configuration du minimum d'énergie, les chaînes vont pouvoir se mouvoir sur le substrat, donnant ainsi un caractère dynamique à l'échantillon.

Dans la phase  $\beta$ , on peut supposer que l'impossibilité de résoudre la structure des chaînes vient d'un caractère dynamique des phases, les chaînes « vibrant » autour d'une position moyenne à l'échelle de temps du processus d'imagerie (échelle de la seconde). Ce caractère dynamique de la configuration (phase  $\alpha$  et  $\beta$ ) est aussi mis en évidence par la séquence d'images de la Figure VI-12. La comparaison de ces images montre qu'une même zone sondée à quelques minutes d'intervalle présente certaines différences. Des zones de phase  $\alpha$  apparaissent ou disparaissent aux dépens des zones de phase  $\beta$  et inversement.

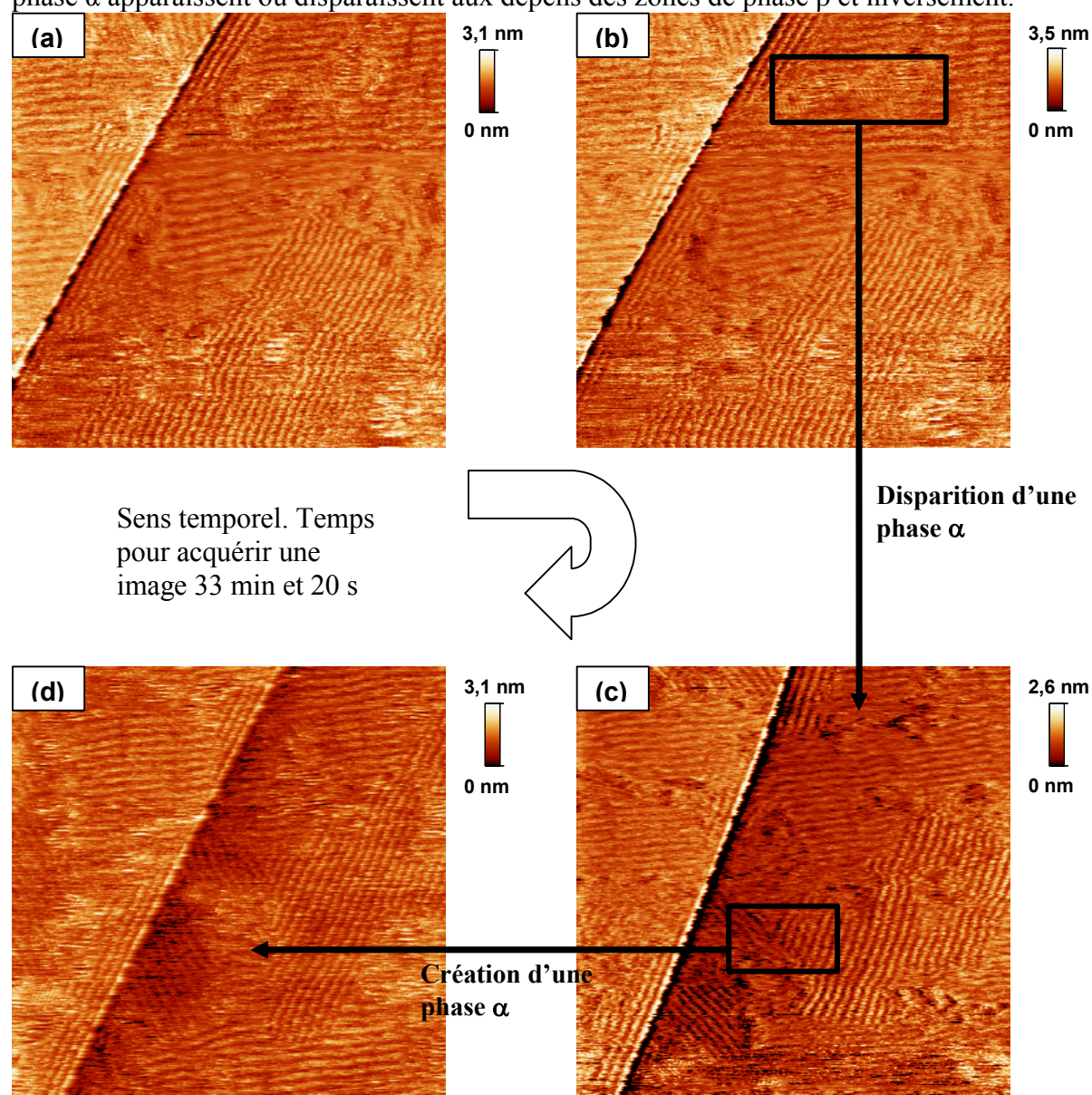


Figure VI-12 : (a) image de 250,5 x 250,5 nm,  $V_g = 0,9$  V,  $I_t = 0,7$  nA, (résolution de 0,5 nm) du RR-P3DDT, à  $t = 0$  min ; (b) image de 250,5 x 250,5 nm,  $V_g = 0,9$  V,  $I_t = 0,7$  nA, (résolution de 0,5 nm) du RR-P3DDT, à  $t = 33$  min 20 s ; (c) image de 250,5 x 250,5 nm,  $V_g = 0,9$  V,  $I_t = 0,7$  nA, (résolution de 0,5 nm) du RR-P3DDT, à  $t = 66$  min 40 s ; (d) image de 250,5 x 250,5 nm,  $V_g = 0,9$  V,  $I_t = 0,7$  nA, (résolution de 0,5 nm) du RR-P3DDT, à  $t = 100$  min.

Nous nous trouvons dans une configuration particulière car la température est suffisamment élevée pour limiter les effets des interactions polymère/substrat et offrir la possibilité d'un mouvement des chaînes. Cependant, elle reste suffisamment basse pour maintenir les effets d'épitaxie assez forts pour garder la structure bidimensionnelle. Le profil de l'épaisseur de la Figure VI-11 – c et d montre que les phases  $\alpha$  et  $\beta$  présentent le même niveau relatif (si les propriétés électroniques sont identiques). En effet, la modulation ne change pas de hauteur entre les deux phases.

L'estimation du taux de couverture globale de 25 % n'est plus valable, car désormais, on n'a plus un échantillon entièrement constitué de chaînes complètement inter-digitées les unes aux autres. Il faut tenir compte de cette nouvelle phase qui couvre une surface plus grande pour la même quantité de solution déposée, le taux de couverture global est donc supérieur à la valeur calculée, il devrait s'élever à environ 35 % si l'échantillon était entièrement constitué de la phase  $\beta$ . Dans le cas étudié, étant donné la cohabitation entre la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ , on considère que le taux de couverture est compris entre 20 et 35 %.

La différence d'arrangement entre les échantillons à fort et à faible taux de couverture peut être attribuée soit à la différence de température lors du dépôt ou de l'expérience, soit aux propriétés intrinsèques du polymère. Si cette différence provient de la température, cela signifie qu'un écart de température de 10 K lors de l'expérience (estimation de l'écart maximal possible entre les deux manipulations), engendre de gros changements de structure. Si on attribue ce phénomène aux propriétés de l'échantillon, cela suppose qu'une contrainte maintiendrait les chaînes en inter-digitation complète lorsque le taux de couverture est important et que cette contrainte ne serait plus assez forte dans les échantillons faiblement couverts, ce qui laisserait les chaînes libres de tout mouvement. Mais quelle pourrait en être l'origine ?

Pour compléter l'étude structurale des poly(3-alkylthiophènes), nous nous intéresserons dans le chapitre suivant aux propriétés électroniques du RR-P3DDT.

## **Bibliographies**

- [1] B. Grevin, P. Rannou, R. Payerne, et al., *Advanced Materials* **15**, 881 (2003).
- [2] B. Grevin, P. Rannou, R. Payerne, et al., *Journal of Chemical Physics* **118**, 7097 (2003).
- [3] Shuxia-Yin, Chen-Wang, Xiaohui-Qiu, et al., *Surface and Interface Analysis* **32**, 248 (2001).
- [4] E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, et al., *Angewandte Chemie-International Edition* **39**, 2680 (2000).
- [5] E. Mena-Osteritz and P. Bauerle, *Advanced Materials* **13**, 243 (2001).
- [6] F. Schreiber, *Progress in Surface Science* **65**, 151 (2000).
- [7] Jonghyurk-Park, Jeong-Sook-Ha, Jinsook-Ryu, et al., *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 Regular Papers, Short Notes & Review Papers* **43**, 762 (2004).
- [8] G. S. Solomon, J. A. Trezza and J. D. Harris, Jr., *Applied Physics Letters* **66**, 3161 (1995).
- [9] E. Mena-Osteritz, *Advanced Materials* **14**, 609 (2002).
- [10] K. Ozawa and K. Edamoto, *Surface Science* **547**, 257 (2003).
- [11] P. R. Dunstan, T. G. G. Maffei, M. P. Ackland, et al., *Journal of Physics Condensed Matter* **15 (42) Special Iss. SI**, S3095 (2003).
- [12] T. Ishida, H. Fukushima, W. Mizutani, et al., *Langmuir* **18**, 83 (2002).
- [13] Xiuying-Qiao, Xueshan-Xiao, Xianhong-Wang, et al., *European Polymer Journal* **38**, 1183 (2002).
- [14] M. Toerker, R. Staub, T. Fritz, et al., *Surface Science* **445**, 100 (2000).
- [15] Y. L. Qian, G. H. Yang, J. J. Yu, et al., *Langmuir* **19**, 6056 (2003).
- [16] J. Brona and A. Ciszewski, *Applied Surface Science* **222**, 432 (2004).
- [17] Xiang-Yang-Zheng, Youzhen-Ding, L. A. Bottomley, et al., *Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics and Nanometer Structures* **13**, 1320 (1995).
- [18] A. N. Parikh, D. L. Allara, I. B. Azouz, et al., *Journal of Physical Chemistry* **98**, 7577 (1994).



# *Chapitre VII :*

## Etudes des propriétés électroniques du RR-P3DDT par STM/STS



<b>CHAPITRE VII – ETUDES DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DU RR-P3DDT PAR STM/STS.....</b>	<b>179</b>
VII.1 – MODELISATION SIMPLE DE LA JONCTION TUNNEL .....	179
VII.2 – PROFILS DE HAUTEUR MESURES SUR LES IMAGES TOPOGRAPHIQUES .....	182
<i>VII.2.a – « Modélisation » d’une hauteur affichée par le STM .....</i>	<i>182</i>
<i>VII.2.b – Hauteur expérimentale d’une mono-couche de RR-P3DDT .....</i>	<i>185</i>
i) Influence de la valeur de tension de polarisation $V_g$ .....	185
ii) Influence de la valeur du courant tunnel régulé $I_t$ .....	187
VII.3 – STABILITE DE LA JONCTION TUNNEL .....	188
<i>VII.3.a – Mesures à fort courant tunnel .....</i>	<i>189</i>
<i>VII.3.b – Régulation à faible courant tunnel .....</i>	<i>189</i>
VII.4 – SPECTROSCOPIE TUNNEL SUR LE RR-P3DDT .....	191
<i>VII.4.a – « Modélisation » des courbes spectroscopiques <math>I(V)</math> attendues .....</i>	<i>191</i>
<i>VII.4.b – Mesures spectroscopiques du RR-P3DDT.....</i>	<i>193</i>
BIBLIOGRAPHIES .....	198

## Chapitre VII – Etudes des propriétés électroniques du RR-P3DDT par STM/STS

Alors que les chapitres précédents concernent les propriétés structurales du RR-P3HT et du RR-P3DDT<sup>1,2</sup>, ce chapitre présente les premières études des propriétés électroniques du RR-P3DDT par spectroscopie tunnel. Le choix du RR-P3DDT est arbitraire mais on peut penser que les résultats obtenus pourront être généralisés à la famille des P3ATs.

Dans un premier temps, nous proposerons un modèle très simple pour décrire la jonction tunnel composée du substrat, du polymère et de la pointe. Dans un deuxième temps, on tentera d'apporter des éléments de réponse sur la hauteur apparente d'une mono-couche de polymère. Puis on s'intéressera à la stabilité de la régulation du courant tunnel selon qu'il est élevé ou faible ( $I_t < 10$  pA). Nous verrons que les conditions d'imageries obtenues à fort courant tunnel ne permettent pas d'envisager des études spectroscopiques, qui ne pourront être réalisées qu'en mode « bas courant ».

### VII.1 – Modélisation simple de la jonction tunnel

Du point de vue des propriétés électroniques, les polymères  $\pi$ -conjugués se situent en quelque sorte à la frontière entre les petites molécules et les semi-conducteurs classiques<sup>3</sup>. En effet, comme l'ont modélisé *Salzner et al.*<sup>4</sup> (cf. Figure VII-1), le nombre des états moléculaires HOMO et LUMO d'une chaîne polymère augmente avec le nombre d'unités de répétition (et l'écart en énergie entre ces états diminue). Une chaîne « idéale » de polymère infiniment longue et sans défauts présente ainsi un quasi-continuum d'états (*i.e.* une structure de bandes). La longueur moyenne des chaînes a ainsi une influence notable sur la valeur du gap semi-conducteur et la discontinuité des niveaux d'énergies<sup>5</sup>.

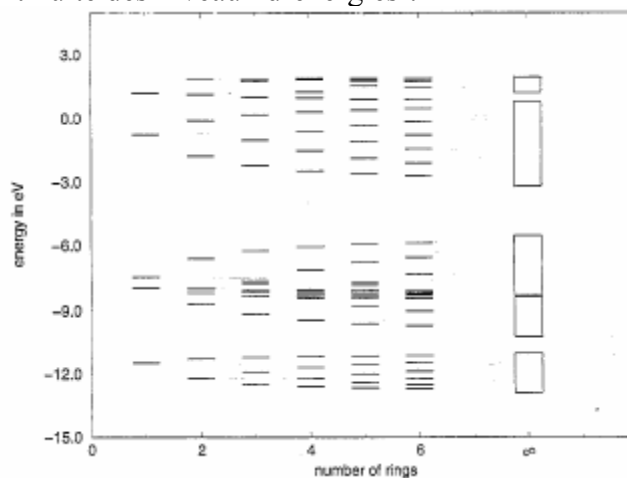


Figure VII-1 : calcul des niveaux d'énergies obtenus par *Salzner et al.*<sup>4</sup> sur du polythiophène.

L'image (a) de la Figure VII-2 représente le schéma des états électroniques d'une jonction tunnel constituée par le substrat HOPG, une mono-couche de RR-P3DDT et la pointe du STM non polarisée (ce schéma ne prend pas en compte certaines interactions possibles entre le substrat et l'échantillon, comme par exemple des phénomènes de transfert de charges, ainsi que les effets dus à la différence de fonction de sortie entre la pointe et l'échantillon). Du côté gauche du schéma électronique, on retrouve le potentiel de ionisation du substrat ( $\sim 4,9$  eV)<sup>6-8</sup>, et du côté droit celui de la pointe en tungstène non polarisée ( $4,5$  eV)<sup>9</sup>. Les niveaux d'énergies du RR-P3DDT sont insérés entre la pointe et l'échantillon. Le travail de sortie (ou potentiel de ionisation, PI) des états HOMO et l'affinité électronique (AE) des états LUMO du RR-P3DDT sont respectivement d'environ  $5,3$  eV et  $3$  eV<sup>6, 10, 11</sup> ce qui est peu différent de certains autres composés de la famille des poly(3-alkylthiophenes)<sup>12</sup>. La différence entre le potentiel de ionisation et l'affinité électronique représente l'énergie du gap. Cette valeur de gap, d'environ  $2,3$  eV<sup>4, 6, 13-15</sup>, a été confirmée par des mesures de spectroscopie UV-Visible réalisé par *P. Rannou*.

Lorsque l'on polarise la pointe avec la tension  $V_g$ , on déplace ses niveaux d'énergies. Si la tension  $V_g$  est positive, les états de la pointe disponibles pour générer un courant tunnel vont se rapprocher des états HOMO (*cf.* Figure VII-2 – b), alors que si la tension  $V_g$  est négative on va se rapprocher des états LUMO (*cf.* Figure VII-2 – c).

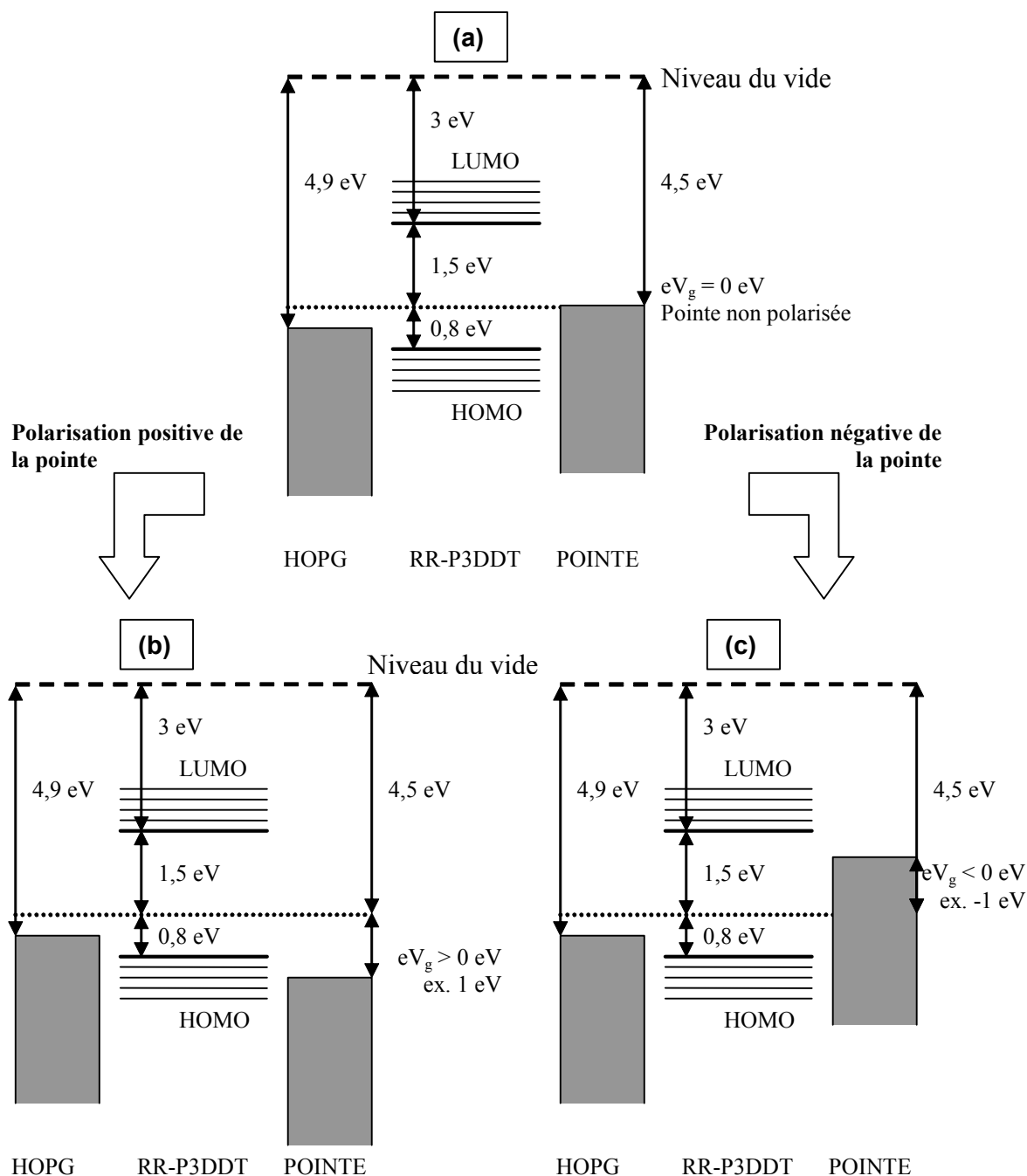


Figure VII-2 : (a) représentation schématique des états électroniques du substrat d'HOPG, du RR-P3DDT et de la pointe en tungstène non polarisée ; (b) représentation schématique des états électroniques du substrat d'HOPG, du RR-P3DDT et de la pointe en tungstène polarisée positivement ; (c) représentation schématique des états électroniques du substrat d'HOPG, du RR-P3DDT et de la pointe en tungstène polarisée négativement.

La première analyse des schémas de la Figure VII-2 montre qu'on peut s'attendre à une asymétrie des états électroniques du polymère par rapport au niveau de la pointe non polarisée (*cf.* Figure VII-2 ligne en pointillé présentant un potentiel de ionisation de 4,5 eV). Cette caractéristique sera en effet mise en évidence par les mesures de spectroscopie I(V).

D'après le schéma électronique de la jonction tunnel proposée, il est clair que les propriétés électroniques sondées par la pointe doivent dépendre de la polarisation qui lui est appliquée.

Une première analyse de la hauteur apparente des mono-couches de polymère va permettre de préciser ce point.

## **VII.2 – Profils de hauteur mesurés sur les images topographiques**

Rappelons brièvement le principe utilisé par le STM pour réaliser les images topographiques. Toutes les images sont obtenues dans le mode « courant constant » : lors de l'application de la tension de polarisation ( $V_g$ ), le courant tunnel  $I_t$  entre la pointe et l'échantillon est maintenu constant. Théoriquement, seule la distance pointe-échantillon  $Z$  change lors de l'expérience.

### **VII.2.a – « Modélisation » d'une hauteur affichée par le STM**

Dans cette partie, on « modélise » les hauteurs possibles affichées par le STM et cela dans quatre zones (*cf.* Figure VII-3). La zone A représente une partie de substrat vierge de tout polymère, la zone B traduit une différence de hauteur du substrat toujours vierge, puis la zone C est identique à la zone A, enfin en zone D un échantillon est déposé sur le substrat.

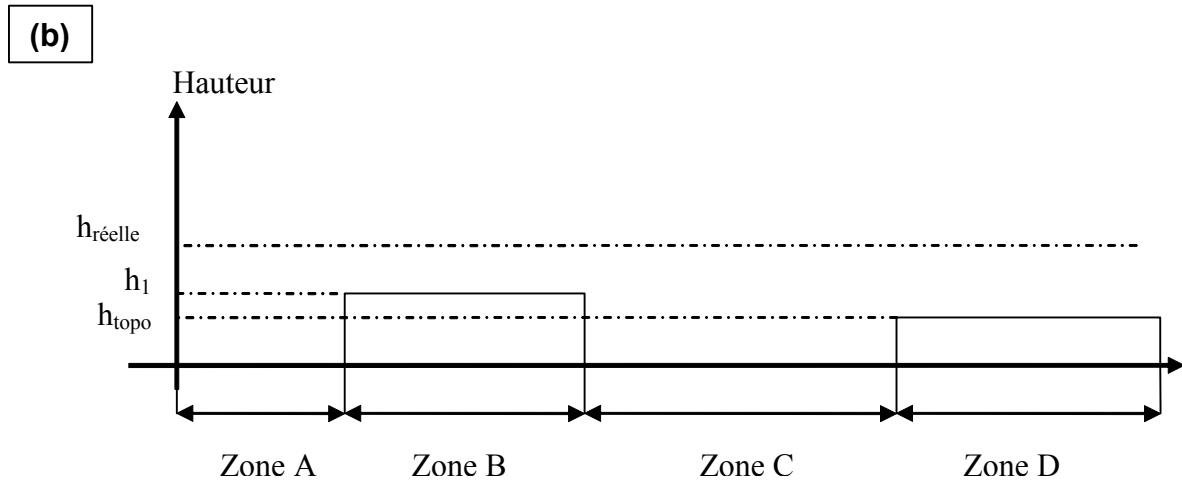
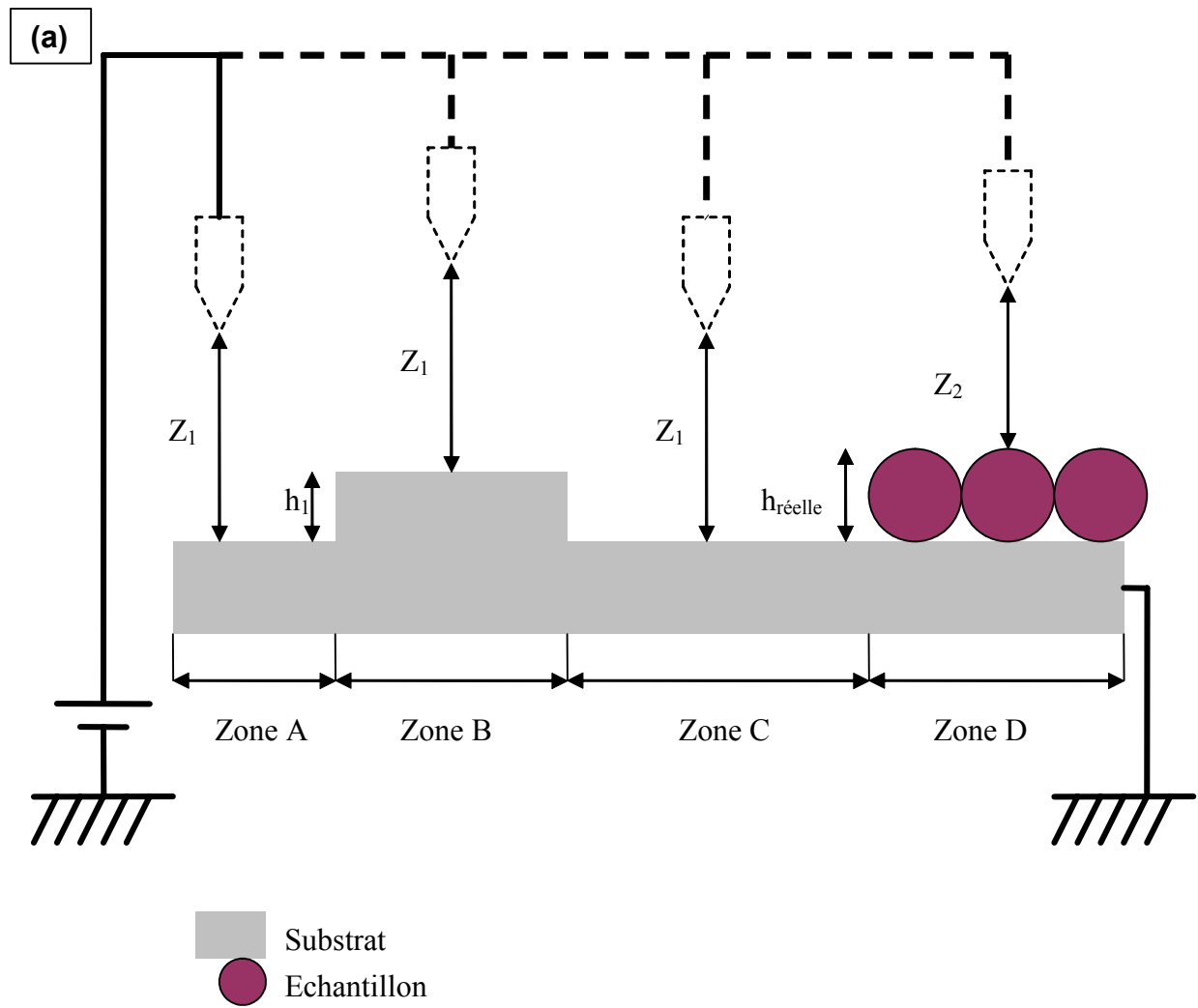


Figure VII-3 : (a) représentation schématique d'un échantillon étudié par STM ; (b) représentation schématique du profil de hauteur obtenu par une image topographique du STM.

Zone A : en maintenant le courant  $I_t$  constant entre la pointe et le substrat nu de tout échantillon, une distance pointe-substrat est maintenue constante à une valeur de  $Z_1$ , qui sert de référence. Cette distance  $Z_1$  dépend des propriétés électroniques du substrat. Dans cette zone, le profil de hauteur de l'image topographique est constant (et est considéré comme la ligne de base, cf. Figure VII-3- b, zone A).

Zone B : dans cette zone, le substrat présente une marche de hauteur  $h_1$  (ex. marche de graphite pour un substrat d'HOPG). Le courant  $I_t$  étant maintenu constant et les propriétés électroniques du substrat n'ayant pas changé, la distance pointe-échantillon  $Z_1$  reste inchangée, entraînant l'élévation de la pointe d'une hauteur  $h_1$ , par rapport à la zone A. Dans ce cas, la valeur de la hauteur donnée par les images topographiques est égale à la hauteur réelle de la marche du substrat (cf. Figure VII-3- b, zone B).

Zone C : lorsque la pointe arrive en zone C, elle subit le même effet qu'en zone B. Les propriétés électroniques du substrat ne changeant pas, la distance pointe-échantillon  $Z_1$  reste constante et la pointe redescend d'une hauteur  $h_1$ . On se retrouve de nouveau sur la ligne de base (cf. Figure VII-3- b, zone C).

Zone D : cette zone représente une partie du substrat recouverte par un échantillon. Le nouveau système à considérer étant le substrat + l'échantillon, cela entraîne une modification des propriétés électroniques sondées par la pointe et des caractéristiques du courant tunnel. Lorsque la pointe va passer au dessus de l'échantillon, tout en maintenant le courant  $I_t$  constant, il va y avoir une modification de la distance pointe-échantillon due à la modification des propriétés électroniques du nouveau système à considérer. La nouvelle distance pointe-échantillon est égale à  $Z_2$  (différente de  $Z_1$ , cf. Figure VII-3- a) tandis que le courant tunnel reste le même que précédemment. Le STM étant calibré pour les propriétés électroniques du substrat (en d'autre terme pour une distance pointe-échantillon égale  $Z_1$ ), la modification de cette dernière due à l'ajout de l'échantillon sur le substrat entraîne que la hauteur,  $h_{\text{topo}}$ , affichée par le profil de hauteur de l'image topographique peut être différente de la hauteur réelle de l'échantillon,  $h_{\text{réelle}}$  (cf. Figure VII-3- b, zone D). Quatre cas de figures se présentent pour la hauteur affichée,  $h_{\text{topo}}$ , par rapport à la hauteur réelle  $h_{\text{réelle}}$ .

- Cas 1 : si le système substrat + échantillon possède la même densité d'états électroniques (à l'énergie  $eV_g$  sondée) que le substrat, alors  $Z_2 = Z_1$ . La valeur de la hauteur  $h_{\text{topo}}$  donnée par l'image topographique sera **égale** à la hauteur réelle de l'échantillon  $h_{\text{réelle}}$ . Le profil de hauteur de l'image topographique sera positif.
- Cas 2 : si la densité d'états électroniques du système échantillon + substrat est supérieure à la densité électronique du substrat, alors  $Z_2 > Z_1$ . La valeur de la hauteur  $h_{\text{topo}}$  donnée par l'image topographique sera **supérieure** à la hauteur réelle de l'échantillon  $h_{\text{réelle}}$ . Le profil de hauteur de l'image topographique sera positif.
- Cas 3 : si la densité d'états électroniques du système échantillon + substrat est inférieure à la densité d'états électroniques du substrat, alors  $Z_2 < Z_1$ . La valeur de la hauteur  $h_{\text{topo}}$  donnée par l'image topographique sera **inférieure** à la hauteur réelle de l'échantillon  $h_{\text{réelle}}$ . Ce profil de hauteur de l'image topographique apparaîtra en dépression (de façon négative) si la différence de

hauteur pointe-échantillon ( $Z_1 - Z_2$ ), engendrée par le changement de densité d'états électroniques, est supérieure à  $h_{réelle}$ .

- Cas 4 : si, comme dans le cas précédent, la densité d'états électroniques du système échantillon + substrat est inférieure à la densité d'états électroniques du substrat, cela implique  $Z_2 < Z_1$ . Par contre, le profil de hauteur apparaîtra positif mais inférieur à la hauteur réelle  $h_{réelle}$ , si la différence de hauteur pointe-échantillon ( $Z_1 - Z_2$ ), engendrée par le changement de densité d'états électroniques, est comprise entre 0 et  $h_{réelle}$ . On aura dans ce cas un phénomène d'aplanissement des hauteurs de l'échantillon<sup>16, 17</sup> (cf. Figure VII-3- b, zone D).

Il résulte des cas 3 et 4, que plus  $Z_2$  (distance pointe-échantillon) s'éloigne de la valeur  $Z_1$  (distance pointe-substrat), plus le profil de hauteur affiché par le STM,  $h_{topo}$ , est aplani par rapport au profil de hauteur réel,  $h_{réel}$  (on peut aller jusqu'à des valeurs de hauteurs négatives). Cet effet pourrait expliquer la différence des profils de hauteurs obtenues entre ceux donnés par le STM et la hauteur réelle de l'échantillon (cf. VII.2.b – Hauteur expérimentale d'une mono-couche de RR-P3DDT).

En résumé, les distances latérales (suivant les axes x et y, parallèle au substrat), données par le STM, sont directement reliées aux paramètres structuraux réels de l'échantillon, tandis que le profil de hauteur est un mélange des propriétés électroniques et topographiques de l'échantillon.

## VII.2.b – Hauteur expérimentale d'une mono-couche de RR-P3DDT

### i) Influence de la valeur de tension de polarisation $V_g$

Nos mesures ont effectivement démontré<sup>18</sup> que les conditions d'imagerie jouent un rôle important sur les profils de hauteur de ces systèmes  $\pi$ -conjugués. En effet, pour des tensions de polarisation trop basses (pour  $V_g < 0,8$  V), le polymère est quasiment « transparent » (*i.e.* non visible) au vu du STM. Ainsi sur les images topographiques, on image uniquement le substrat. Lorsque cette tension augmente, on commence à voir apparaître les chaînes de polymère sur les images topographiques. D'après le modèle proposé, on s'aperçoit que cela correspond aux premiers états HOMO du polymère qui se situent vers une énergie de 0.8 eV. Lorsque l'on inverse la tension de polarisation de la pointe (de 0 à - 1 V), nous n'observons aucune présence du polymère sur les images topographiques, ce qui conforte le modèle électronique proposé dans lequel les premiers états LUMO sont situés à une énergie de - 1,5 eV par rapport à la pointe non polarisée. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures en mode spectroscopique présentées ci-après.

Les images de la Figure VII-4 montrent le profil de hauteur obtenu sur une mono-couche de polymère pour deux tensions de polarisation différentes (et pour la même consigne du courant tunnel). Ces hauteurs sont à la fois différentes et très inférieures à celle que l'on peut attendre pour une mono-couche de système  $\pi$ -conjugué sur HOPG (environ  $3,8 \text{ \AA}$ <sup>19, 20</sup>).



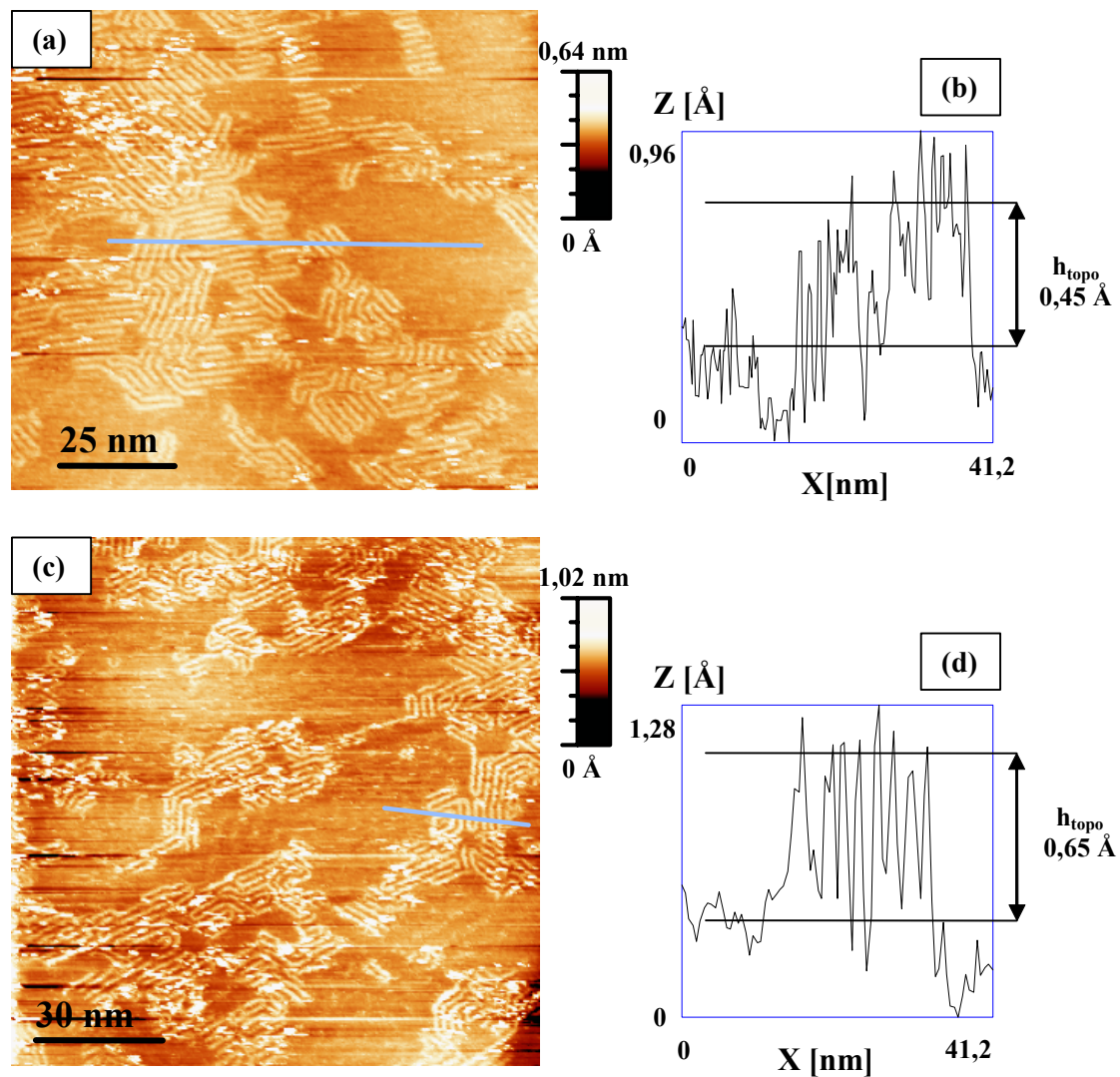


Figure VII-4 : (a) image topographique de 125 x 114 nm,  $V_g = 1,03$  V,  $I_t = 3,3$  pA, (résolution de 0,5 nm) ; (b) profil de hauteur d'une mono-couche de RR-P3DDT de l'image (a) ; (c) image topographique de 150 x 150 nm,  $V_g = 1,21$  V,  $I_t = 3,3$  pA, (résolution de 0,5 nm) ; (d) profil de hauteur d'une mono-couche de RR-P3DDT de l'image (c).

## ii) Influence de la valeur du courant tunnel réglé $I_t$

Par ailleurs, nos mesures ont montré qu'il n'y a pas que la tension à laquelle on sonde les états électroniques qui joue un rôle sur le profil de hauteur des images topographiques comme discuté précédemment. Les images (a) et (c) de la Figure VII-5 présentent la structure topographique du RR-P3DDT pour une même tension de polarisation (1 V) mais pour des courants tunnel différents (150 et 300 pA). Nous constatons que les hauteurs indiquées ne sont pas identiques (*cf.* Figure VII-5 – b et d).

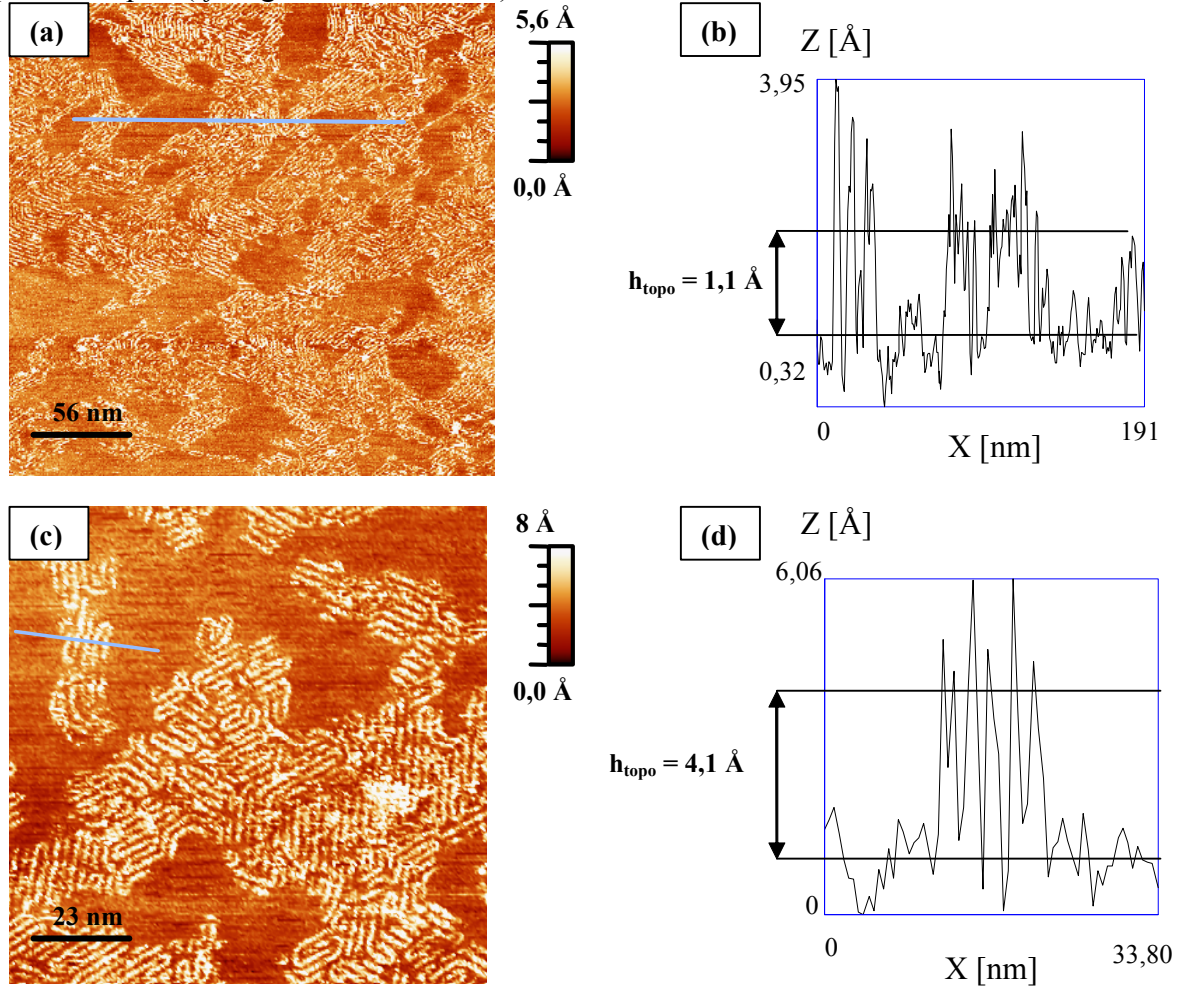


Figure VII-5 : (a) image topographique à fort courant tunnel de 280 x 280 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 150$  pA, (résolution de 0,7 nm) ; (b) profil de hauteur d'une mono-couche de RR-P3DDT de l'image (a) ; (c) image topographique à fort courant tunnel de 113 x 113 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 300$  pA, (résolution de 0,5 nm) ; (d) profil de hauteur d'une mono-couche de RR-P3DDT de l'image (c).

Il semblerait que plus le courant tunnel est élevé, plus la valeur de hauteur affichée est grande. Ce phénomène pourrait s'expliquer par les différences entre les fonctions de sortie du polymère ( $\Phi_{\text{poly}}$ ) et du substrat ( $\Phi_{\text{hoptg}}$ ). En effet, le courant tunnel est directement proportionnel à la tension  $V_g$  appliquée et décroît de manière exponentielle avec la fonction de sortie du polymère ou du substrat (cf. Chapitre II). La Figure VII-6 présente l'évolution du courant tunnel pour le RR-P3DDT et le substrat de graphite.

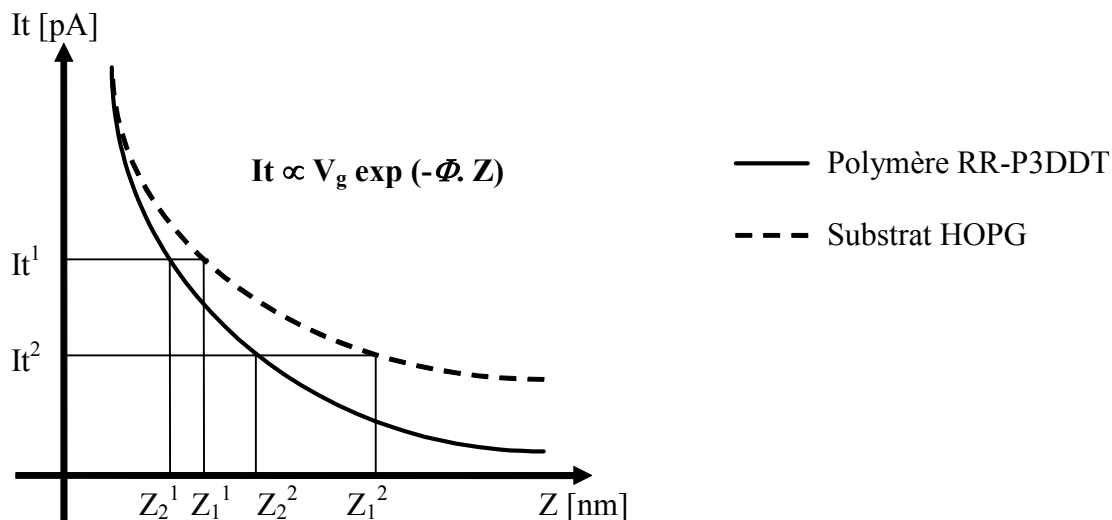


Figure VII-6 : décroissance du courant tunnel en fonction de la distance pointe-substrat ( $Z_1$ ) ou pointe-échantillon ( $Z_2$ )

Comme  $\Phi_{\text{poly}}$  est supérieure à  $\Phi_{\text{hoptg}}$  la décroissance du courant tunnel en fonction de la distance pointe-échantillon est plus rapide au dessus du polymère. Il faut se rappeler que si  $Z_2$  est égale à  $Z_1$  alors les hauteurs données par le STM ( $h_{\text{topo}}$ ) sont égales aux hauteurs réelles de l'échantillon, et que plus  $Z_2$  s'éloigne de  $Z_1$  (en particulier si  $Z_2 < Z_1$ ) plus on aplanit les hauteurs affichées pour un échantillon donné. Nous voyons d'après la Figure VII-6 que plus le courant tunnel de travail  $I_t$  est faible plus la distance pointe-polymère,  $Z_2$ , est inférieure et éloignée de la distance pointe-substrat  $Z_1$ . La conséquence en est une diminution apparente de la hauteur mesurée,  $h_{\text{topo}}$ , lorsqu'on travaille à des courants tunnel de plus en plus faibles. Nos observations confirment cet effet : pour la même tension de polarisation, des hauteurs de mono-couche de plus en plus petites sont obtenues lorsque  $I_t$  diminue.

La dépendance linéaire de  $I_t$  par rapport à  $V_g$  peut également expliquer le fait que lorsque l'on augmente  $V_g$ ,  $h_{\text{topo}}$  augmente également (cf. Figure VII-5). En effet, plus  $V_g$  est grand plus la distance  $Z_2$  se rapproche de  $Z_1$ , ceci entraînant l'augmentation de  $h_{\text{topo}}$ .

### VII.3 – Stabilité de la jonction tunnel

On rappelle que le mode « courant constant » a été utilisé pour la réalisation des expériences. Typiquement, en microscopie STM, les valeurs de courant tunnel utilisées sont supérieures à quelques dizaines de pA. Lorsque la valeur de consigne (sous réserve d'une sensibilité suffisante du dispositif expérimental) est inférieure à 10 pA, on parle de STM en mode « bas courant » ou LC-STM pour « low current STM ».



### VII.3.a – Mesures à fort courant tunnel

Plus la valeur de consigne du courant tunnel est élevée, plus la pointe se trouve près de l'échantillon, ceci entraînant de fortes interactions entre la pointe et l'échantillon. Ainsi, le risque de modifier la surface de l'échantillon est important (possibilité de lithographier la surface). D'ailleurs à plusieurs reprises, lors des expériences à fort courant tunnel, ce problème de modification de la surface s'est présenté.

Les images de la Figure VII-7 présentent une expérience où le courant tunnel est élevé (300 pA). La structure topographique de l'auto-organisation du RR-P3DDT (*cf.* Figure VII-7 – a), a déjà été présentée dans les chapitres précédents. On s'intéressera dans cette partie à l'allure du courant régulé. L'image (b) de la Figure VII-7 correspond au courant tunnel régulé lors de l'obtention de l'image topographique (a). Un profil de courant régulé sur une zone de RR-P3DDT et du substrat d'HOPG est affiché au bas de l'image (b). Au dessus du substrat nu, la valeur moyenne du courant est égale à la consigne, alors qu'au dessus des zones recouvertes par le RR-P3DDT, le niveau moyen est légèrement supérieur à la valeur de consigne. De plus, le niveau de bruit est fortement amplifié au dessus des domaines de RR-P3DDT.

Cette qualité de régulation du courant tunnel lors des expériences à fort courant, ne permet pas de réaliser des études spectroscopiques (ce point sera ultérieurement précisé). Des études à faible courant tunnel régulé ont été entreprises afin d'améliorer les conditions d'imagerie.

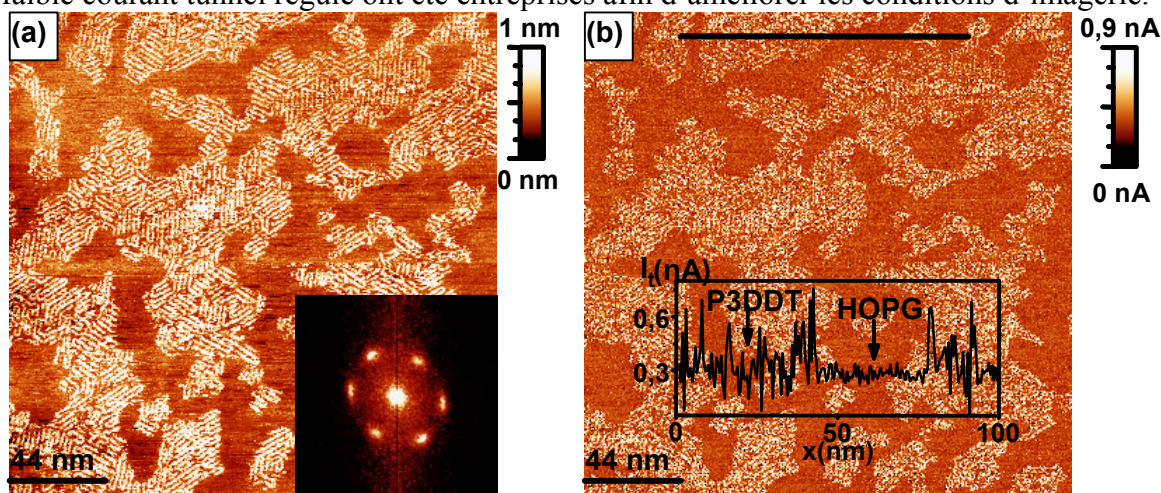


Figure VII-7 : (a) image topographique à fort courant tunnel de 220 x 220 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 0,3$  nA, (résolution de 0,5 nm), insert : TF de l'image topographique (a) ; (b) image de courant de 220 x 220 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 0,3$  nA, (résolution de 0,5 nm), insert : profil de régulation du courant tunnel.

### VII.3.b – Régulation à faible courant tunnel

Les mesures à faible courant tunnel régulé ( $< 10$  pA) permettent d'éloigner la pointe de l'échantillon, limitant ainsi les interactions pointe-échantillon. La diminution de ces interactions se traduit par une meilleure stabilité du polymère sur le substrat, en effet, il est plus rare que la pointe induise une modification de la surface de l'échantillon.

La Figure VII-8 présente une image topographique (a) et son image de courant tunnel associé (b) pour une expérience à faible courant tunnel ( $I_t = 2$  pA). Si la structure de l'auto-organisation ne change pas par rapport à celle obtenue à fort courant tunnel (structure bidimensionnelle, symétrie d'ordre trois des domaines cristallins, distance inter-chaînes  $d_{cc}$  de 2,1 nm etc), le profil du courant est nettement différent. Dorénavant que l'on soit au dessus

des zones polymères ou des zones de substrat vierges, le courant tunnel est relativement stable (cf. profil du courant de la Figure VII-8 – b) et ne présente pas de décalage par rapport à la valeur de consigne. Dans cette configuration, on peut estimer que les expériences sont effectivement réalisées à courant constant.

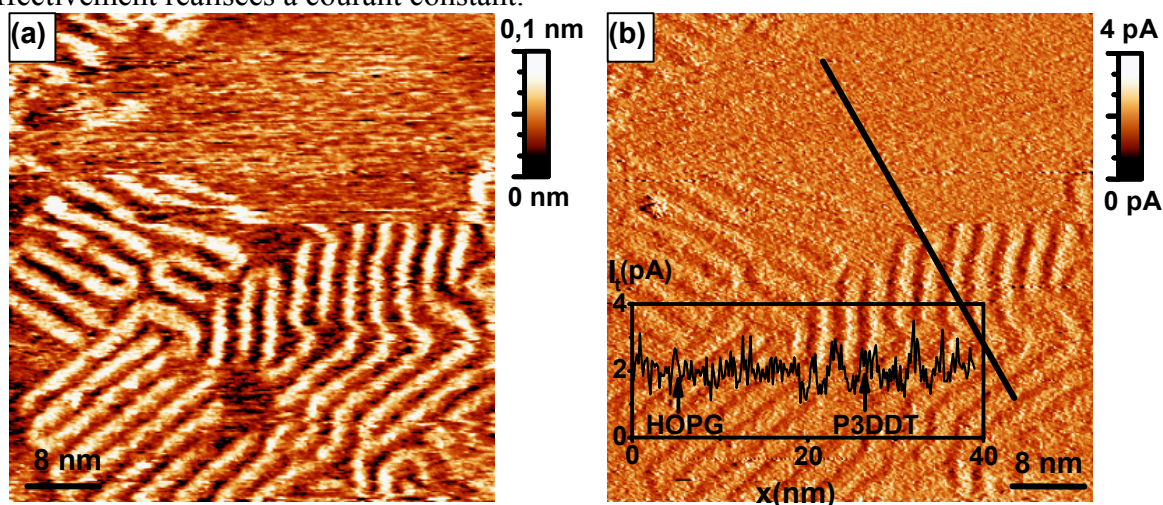


Figure VII-8 : (a) image topographique à faible courant tunnel de 40 x 40 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 2$  pA, (résolution de 0,1 nm) ; (b) image de courant de 40 x 40 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 2$  pA, (résolution de 0,1 nm), insert : profil de régulation du courant tunnel.

Pour expliquer les instabilités du courant tunnel (lorsqu'il est élevé), nous n'avons pas d'explication définitive pour rendre compte de la nature du régime du courant tunnel au dessus des zones de polymères. On peut envisager plusieurs hypothèses :

- lorsque l'on polarise la pointe positivement (ou négativement), on sonde les états HOMO (ou LUMO) du polymère. Il se peut que ces états donnent lieu à un courant tunnel résonnant<sup>21</sup>, ce qui expliquerait l'augmentation du niveau du courant tunnel. Cependant, l'élargissement des états électroniques à 300 K (de l'ordre de 25 meV) pourrait limiter un tel phénomène.
- au contraire, on pourrait tenter d'expliquer ce phénomène par un « manque » d'états électroniques du polymère au niveau sondé. Afin de maintenir le courant tunnel constant, la pointe se rapprocherait de la surface jusqu'au contact. Le courant pointe-échantillon va alors subir une forte augmentation qui aura pour effet de faire remonter la pointe. De nouveau la pointe étant retirée, le courant tunnel est inférieur à la valeur demandée, ce qui entraîne de nouveau un rapprochement de la pointe créant ainsi un niveau de bruit important. Cependant dans ce cas le profil de hauteur des zones polymères devrait apparaître en dépression.

Le fait que le profil de hauteur apparaisse de façon positive semble écarter la deuxième hypothèse.

La réalisation des mesures à faible courant tunnel, permet d'obtenir un courant tunnel stable, ceci est un pré requis pour réaliser des études spectroscopiques.

## **VII.4 – Spectroscopie tunnel sur le RR-P3DDT**

Les mesures présentées dans le chapitre suivant ont été réalisées en collaboration avec *M. Brun*. Elles présentent les premiers résultats de spectroscopie en mode CITS (*current imaging tunneling spectroscopy*) obtenus sur des films de RR-P3DDT à température et air ambiants.

### **VII.4.a – « Modélisation » des courbes spectroscopiques $I(V)$ attendues**

Avant de présenter les résultats obtenus sur le RR-P3DDT, introduisons la forme des courbes  $I(V)$  attendues dans le cas de matériaux conducteurs (le graphite HOPG étant un semi-métal, qui peut être considéré comme un semi-conducteur à gap nul) et de matériaux semi-conducteurs. Le raisonnement ci-dessous est fait à température nulle (zéro absolu). Les systèmes conducteurs possèdent une caractéristique  $I(V)$  croissante monotone sur la gamme sondée (*cf.* Figure VII-9 – a, trait continu). A toutes les énergies sondées, il y a présence d'états électroniques, ce qui induit un courant tunnel (excepté à  $V_g = 0$  V, car il y a équilibre des niveaux de Fermi entre la pointe et le métal supprimant le transfert de charge entre les deux, *cf.* Chapitre II). Par contre, les matériaux semi-conducteurs possèdent une forme  $I(V)$  très différente. Autour de la tension nulle (sur une plage d'environ la valeur du gap), il n'y a pas d'états électroniques disponibles, ce qui entraîne un courant tunnel nul. Lorsque la tension de polarisation ( $V_g$ ) devient supérieure à la valeur du gap, on commence à sonder les états électroniques de la bande de valence (ou les états HOMO) ou ceux de la bande de conduction (ou les états LUMO) du système, ceci entraînant l'augmentation du courant tunnel (*cf.* Figure VII-9 – a, pointillé).

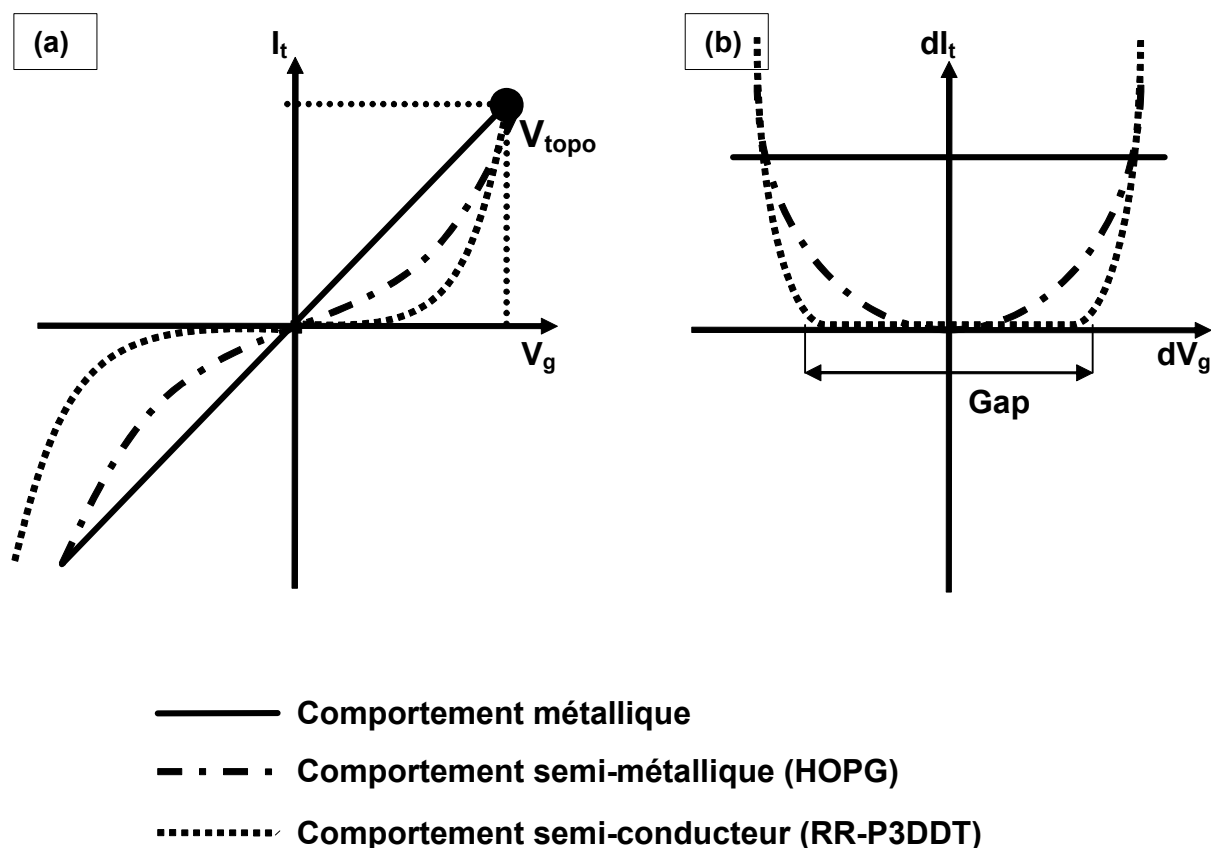


Figure VII-9 : (a) représentation des courbes  $I = f(V_g)$  de matériaux à comportement métallique, pseudo-métallique et semi-conducteur ; (b) représentation des courbes  $dI = f(dV_g)$  de matériaux à comportement métallique, pseudo-métallique et semi-conducteur.

La dérivée du courant tunnel renseigne directement sur la densité d'états électroniques de l'échantillon (cf. Figure VII-9 – b). Cependant, malgré un courant tunnel relativement stable dans nos expériences de spectroscopie, il ne l'était pas assez pour pouvoir enregistrer de façon exploitable le signal  $\frac{dI}{dV_g}$  à la sortie du détecteur synchrone. Le logiciel d'analyse permet d'effectuer une dérivée numérique du signal du courant tunnel, mais là aussi le résultat n'est pas pertinent.

Afin de valider les mesures spectroscopiques, il faut s'assurer de la bonne stabilité de la jonction tunnel. Pour cela, les courbes  $I(V)$  du substrat (comportement semi-métallique) et celles du RR-P3DDT doivent toutes passer par le point  $(V_g, I_t)$  utilisé pour la réalisation des images topographiques (cf. Figure VII-9 – a). Cette stabilité assure les mêmes conditions spectroscopiques pour tous les points de l'image. Cette condition est garantie par la stabilité de la jonction tunnel en régime bas courant. De plus, l'enregistrement des courbes  $I(V)$  avec la pointe relevée en dehors du régime tunnel déterminera le niveau de bruit du système STM. Cette valeur de décalage ou «offset» sera soustraite aux mesures réalisées sur l'échantillon.

#### **VII.4.b – Mesures spectroscopiques du RR-P3DDT**

Les images de la Figure VII-10 présentent les résultats de structure et de spectroscopie tunnel obtenus sur le RR-P3DDT. L'image (a) présente la structure topographique du polymère correspondant à l'étude spectroscopique 2D réalisée (*cf.* Figure VII-10 – b, c et d). Les conditions d'imagerie sont  $V_g = 1$  V et  $I_t = 4,5$  pA. Cette image est enregistrée en même temps que les images spectroscopiques. Comme les temps d'enregistrement des images de spectroscopies 2D sont très longs (supérieures à une heure) et qu'il y a présence de l'agitation thermique ( $T = 300$  K), cela ne permet pas d'avoir une image topographique bien résolue. L'image topographique servira alors principalement à délimiter les zones polymères des autres lors de l'analyse des images de spectroscopies.



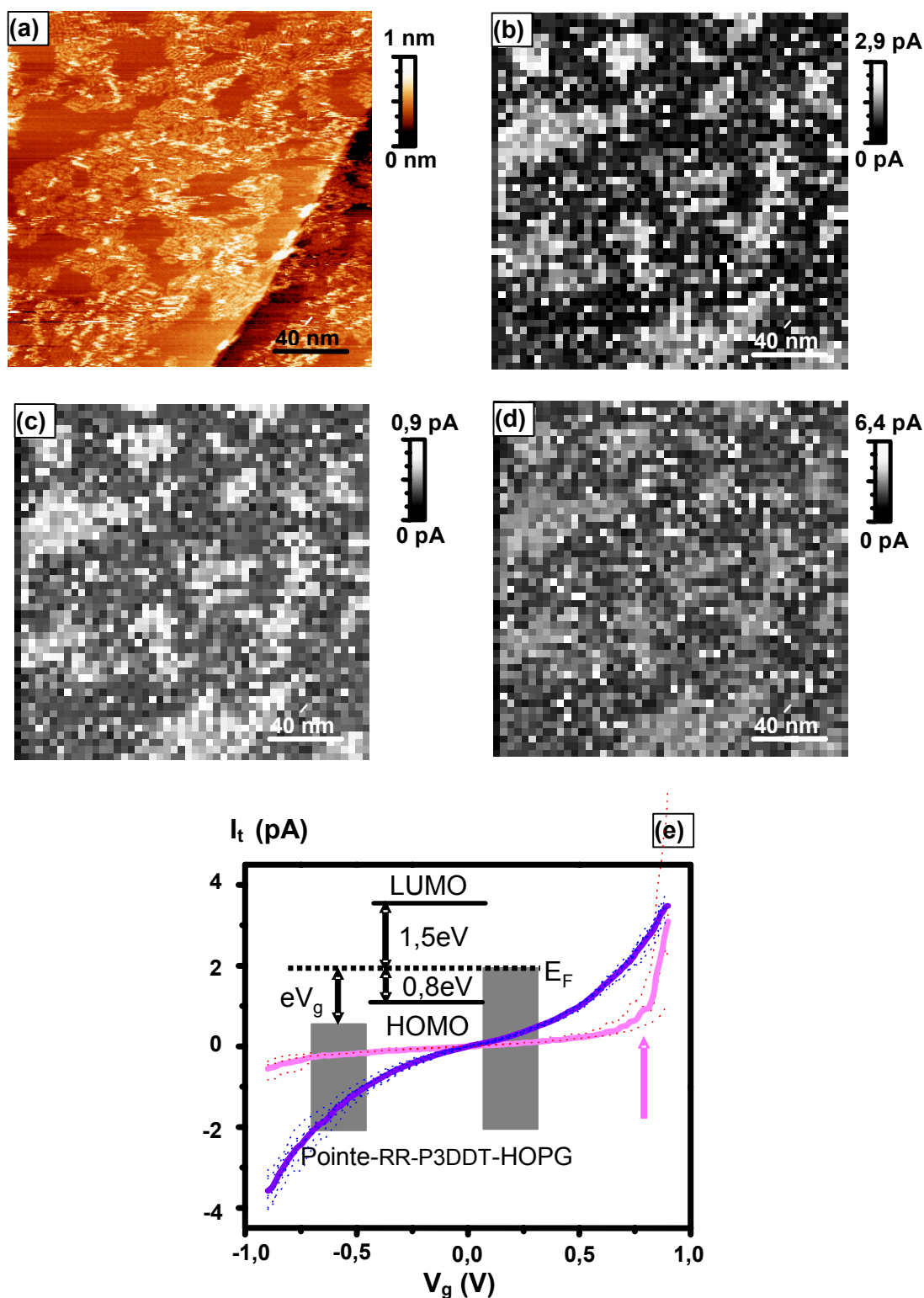


Figure VII-10 : (a) image topographique à faible courant tunnel de 200 x 200 nm,  $V_g = 1$  V,  $I_t = 4,5$  pA ; (b) image de spectroscopie 2D de 200 x 200 nm,  $V_g = -0,7$  V, (résolution de 4 nm) ; (c) image de spectroscopie 2D de 200 x 200 nm,  $V_g = 0,35$  V, (résolution de 4 nm) ; (d) image de spectroscopie 2D de 200 x 200 nm,  $V_g = 0,9$  V, (résolution de 4 nm) ; (e) courbes  $I(V)$  au dessus de zones de substrat (courbe sombre) et au dessus de zones du polymère (courbe claire).

Le temps mis pour réaliser une grille spectroscopique (CITS) de 50 x 50 pixels est supérieur à une heure. En effet, pour chaque point de spectroscopie (pixels), on désactive la boucle de régulation (on fige la position de la pointe en  $z$ ) le temps de décrire la courbe  $I(V)$ . On peut difficilement augmenter le nombre de pixels (*i.e.* augmenter le temps de l'expérience) en présence de dérive thermique de l'échantillon. Pour une image de 200 x 200 nm, cela représente une résolution spectroscopique (largeur de l'affichage du pixel) de 4 nm. Cette résolution représente 3 chaînes complètement inter-digitées, donc lorsque l'on vient faire une mesure de spectroscopie à l'intérieur de ces 4 nm, il se peut que la pointe ne soit pas située exactement au dessus d'une chaîne de polymère. Ainsi, il est possible qu'à l'intérieur d'une zone de polymère on ait des courbes  $I(V)$  se rapprochant plus du substrat. L'échelle de l'affichage de l'intensité du contraste des pixels des trois images de spectroscopie 2D (images (b), (c) et (d)) est réalisée de la même manière (l'intensité maximum de l'image étant égale à 90 % de la courbe gaussienne des déviations). Les parties sombres de ces images représentent les domaines couverts par le polymère tandis que les parties claires représentent les zones du substrat nu.

L'excursion en tension des images spectroscopiques 2D est réalisée entre - 0,9 V et + 0,9 V. Les images (b), (c) et (d) de la Figure VII-10 correspondent respectivement à la structure spectroscopique 2D des énergies - 0,7 eV, + 0,35 eV et + 0,9 eV. L'image (e) est une autre manière de présenter les résultats de CITS. Sur cette image, sont montrées les courbes  $I(V)$  obtenues sur l'échantillon et sur le substrat. Est aussi représenté, en arrière plan, le schéma des niveaux électroniques du système (substrat, RR-P3DDT, pointe en tungstène) sans interaction. Les courbes en trait pointillés fins représentent les caractéristiques  $I(V)$  de quelques pixels individuels, tandis que les courbes en trait épais représentent les caractéristiques moyennées sur plusieurs pixels de même nature (polymère ou substrat). La courbe en trait épais et sombre (*cf.* Figure VII-10 – e) décrit, pour le substrat HOPG, la variation du courant tunnel en fonction de la tension de polarisation appliquée. On constate qu'à tension nulle le courant l'est aussi, et que l'intensité croît avec la tension (le phénomène est identique en tension négative). On peut considérer qu'il y a des états électroniques sur toute la plage sondée. Cette courbe traduit bien le comportement semi-métallique décrit précédemment. La symétrie de la courbe  $I(V)$  du HOPG, par rapport au point de tension nulle, permet de valider les mesures spectroscopiques. Ayant les courbes  $I(V)$  attendues pour le substrat, on est en droit de penser que celles réalisées sur le polymère seront de bonne qualité.

La courbe en trait clair et épais (*cf.* Figure VII-10 – e) représente les caractéristiques électroniques du RR-P3DDT déposé sur le substrat HOPG. En première analyse, elle traduit un comportement différent de celui observé sur le substrat nu. Si nous étions à température nulle et que le schéma électronique décrivait parfaitement le système, nous devrions avoir un courant tunnel nul tant que la tension de polarisation est comprise entre - 0,9 eV et + 0,8 eV (gap du polymère). Or, du fait de l'énergie thermique, de l'hybridation possible entre les niveaux d'énergie du système et la possibilité de sonder directement les niveaux d'énergie du substrat à travers le polymère, le courant tunnel dans cette plage de tension de polarisation n'est pas rigoureusement nul. Cependant, il reste faible.

Intéressons nous à trois énergies différentes (- 0,7 eV, +0,35 eV et 0,9 eV) pour comparer les courbes  $I(V)$  du RR-P3DDT et du HOPG de l'image (e). A  $V_g = - 0,7$  V, il y a une différence importante entre les deux valeurs de courant tunnel. Cet écart important est caractérisé par un fort contraste entre les deux zones sur l'image (b) de spectroscopie 2D. Si maintenant on s'intéresse à cette différence de courant entre les deux composés à la tension  $V_g = + 0,35$  V,

on constate un écart plus faible, cela se traduit sur l'image (c) par un contraste électronique plus faible. Quand la tension de polarisation  $V_g$  est égale à + 0,9 V, le courant tunnel entre le polymère et le substrat devient presque le même (il doit être exactement le même au point utilisé pour la réalisation de l'image topographique,  $V_g = 1$  V et  $I_t = 4,5$  pA), cela est traduit visuellement par le très faible contraste électronique de l'image (d) et confirme la bonne stabilité de la jonction tunnel lors de l'expérience.

Au dessus d'une tension d'environ 0,8 V, le courant tunnel  $I_t$  augmente rapidement. Si on se réfère au schéma électronique du RR-P3DDT, cette valeur de tension correspond aux premiers états HOMO. Ces résultats s'accordent relativement bien avec la présence des états HOMO possédant un potentiel de ionisation de 5,3 eV<sup>6</sup>.

Contrairement à la courbe  $I(V)$  décrivant les propriétés électroniques du substrat, celle du RR-P3DDT présente une asymétrie par rapport à l'origine (point  $V_g = 0$  et  $I_t = 0$ ). Cette asymétrie peut venir du fait que les états HOMO et LUMO de l'échantillon ne sont pas symétriquement positionnés au sein de la jonction tunnel. Ce phénomène d'asymétrie a déjà été mis en évidence dans d'autres composés<sup>22-26</sup>.

Dans le but de déterminer la valeur du gap du RR-P3DDT, par spectroscopie à effet tunnel, il faudrait élargir la gamme de tension appliquée à l'échantillon. En effet, *P. Rannou* a déterminé une valeur de gap de 2,3 eV par spectroscopie UV-Visible, identique à la valeur obtenue par *Roncali et al.*<sup>13</sup>. Compte tenu du potentiel de ionisation du RR-P3DDT et de son gap, il faudrait sonder l'échantillon sur une gamme de tension de  $\pm 1,5$  V pour l'explorer complètement. Des valeurs de tension aussi importantes aux conditions ambiantes posent le problème des interactions possibles entre la pointe et l'échantillon, notamment à cause des phénomènes d'émission de champ. En effet, lors des expériences avec une excursion en tension de  $\pm 1,5$  V, nous n'avons pas eu un signal tunnel stable permettant les études spectroscopiques. Pour s'affranchir de ce problème, il faudrait travailler dans un milieu neutre (sous vide, sous hélium), limitant par exemple les phénomènes d'émission de champ, les effets des molécules d'eau, etc.

Actuellement des études spectroscopiques sous vide sont menées, ils sembleraient que les résultats ne soient pas identiques à ceux obtenus sous air ambiant. Le courant tunnel étant presque nul pour des tensions positives inférieures à + 1 V, alors qu'à l'atmosphère ambiante il était plus élevé. Par contre, un courant tunnel est présent pour des valeurs de tensions négatives dans les expériences sous vide, ce qui n'était pas le cas sous air ambiant. Ces résultats montrent l'importance du milieu des études. *Andolfi et al.*<sup>25</sup> ont montré certains effets possibles induits par le milieu de travail sur les propriétés électroniques d'un polymère. En effet, la présence (ou l'absence) de molécules d'eau et d'oxygène pourrait modifier soit la position des niveaux électroniques des P3ATs (phénomène d'oxydation de la chaîne de polymère par exemple), soit la barrière tunnel (via la polarisation des molécules d'eau par le champ électrique local appliqué par la pointe).

Nous avons réussi à obtenir des mesures spectroscopiques sur un polymère  $\pi$ -conjugué à l'échelle mésoscopique. Cependant, il reste encore un long chemin pour relier ces propriétés électroniques aux propriétés structurales nanométriques. En effet, l'agitation thermique ne permettait pas de réaliser des études à l'échelle de la chaîne de polymère. Pour ce faire, des études STM à basses températures vont être réalisées : on pourra ainsi déterminer les propriétés électroniques de la chaîne polymère en conformation *trans*, d'un défaut *cis*, etc.

Un autre axe de recherche serait de développer un modèle, décrivant les niveaux d'énergie de notre système, plus réaliste que celui proposé. Il faudrait proposer un schéma électronique

prenant en compte les interactions entre les constituants de la jonction tunnel et le milieu d'analyse.

## **Bibliographies**

- [1] B. Grevin, P. Rannou, R. Payerne, et al., *Advanced Materials* **15**, 881 (2003).
- [2] B. Grevin, P. Rannou, R. Payerne, et al., *Journal of Chemical Physics* **118**, 7097 (2003).
- [3] A. J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*.
- [4] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, et al., *Synthetic Metals* **96**, 177 (1998).
- [5] Y. Okawa and M. Aono, *Nature* **409**, 683 (2001).
- [6] J. L. Bredas, G. B. Street, B. Themans, et al., *Journal of Chemical Physics* **83**, 1323 (1985).
- [7] F. Jackel, Z. Wang, M. D. Watson, et al., *Chemical Physics Letters* **387**, 372 (2004).
- [8] P. G. Schroeder, C. B. France, B. A. Parkinson, et al., *Journal of Applied Physics* **91**, 9095 (2002).
- [9] R. B. Sharma, C. P. Vinod and G. U. Kulkarni, *Bulletin of Materials Science* **25**, 247 (2002).
- [10] Y. Ohmori, Y. Hironaka, M. Yoshida, et al., *Synthetic Metals* **85**, 1241 (1997).
- [11] M. Springborg, *Journal of Physics: Condensed Matter* **4**, 101 (1992).
- [12] M. Al-Ibrahim, S. Sensfuss, H. K. Roth, et al., in *48. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium Technische*, Universität Ilmenau, 2003).
- [13] J. Roncali, *Chemical Reviews* **97**, 173 (1997).
- [14] T. Johansson, W. Mammo, M. Svensson, et al., *Journal of Materials Chemistry* **13**, 1316 (2003).
- [15] J. L. Bredas, B. Themans, J. G. Fripiat, et al., *Physical Review B Condensed Matter* **29**, 6761 (1984).
- [16] N. Katsonis, A. Marchenko and D. Fichou, *Synthetic Metals* **137 (1-3) Part 2 Special Iss. SI**, 1453 (2003).
- [17] Y. Hasegawa and P. Avouris, *Physical Review Letters* **71**, 1071 (1993).
- [18] L. Scifo, (Université Joseph Fourier-Sciences et Géographie, Grenoble, 2004).
- [19] K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, M. Guldstein, et al., *Macromolecules* **33**, 3120 (2000).
- [20] S. Nagamatsu, W. Takashima, K. Kaneto, et al., *Macromolecules* **36**, 5252 (2003).
- [21] R. Lazzaroni, A. Calderone, J. L. Bredas, et al., *Journal of Chemical Physics* **107**, 99 (1997).
- [22] A. Gesquiere, S. De Feyter, F. C. De Schryver, et al., *Nano Letters* **1**, 201 (2001).
- [23] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, et al., *Chemphyschem* **2**, 78 (2001).
- [24] P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, et al., *Science* **278**, 100 (1997).
- [25] L. Andolfi, G. W. Canters, M. P. Verbeet, et al., *Biophysical Chemistry* **107**, 107 (2004).
- [26] L. Andolfi, B. Bonanni, G. W. Canters, et al., *Surface Science* **530**, 181 (2003).

# *Conclusion*



## Conclusion

Lors de ces trois années de thèse, nous nous sommes intéressés aux propriétés électroniques et structurales de systèmes  $\pi$ -conjugués dopés (polyaniline et tétraniline dopés HCl) ou non (poly(3-héxylthiophène) et poly(3-dodécylthiophène) régio-réguliers). Pour réaliser cette étude nous avons fait appel à de nombreuses techniques, elles auront permis d'obtenir des informations de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique.

La caractérisation de la structure de la polyaniline dopée HCl et de son tétramère associé a été réalisée par diffraction des RX. Ces deux systèmes « conducteurs » présentent une structure semi-cristalline avec des tailles de zones ordonnées de 6 à 8 nm<sup>1-3</sup>. Cependant, le polymère d'aniline dopé présente un indice de cristallinité supérieur au tétramère dopé. Ce résultat est surprenant, compte tenu de la plus grande facilité à créer habituellement des systèmes organisés lorsqu'ils sont entièrement constitués d'oligomères identiques de petites tailles. Le résultat inverse était attendu.

La majeure partie des études des propriétés électroniques du polymère et du tétramère d'aniline dopés HCl ont été effectuées par les techniques de dynamique de spin. Ces techniques renseignent sur les propriétés électroniques à l'échelle microscopique à condition que l'on puisse associer les porteurs de spin aux porteurs de charge ce qui est le cas des polarons. Dans ce cas, la dynamique de spin donne accès à la conductivité microscopique. Nous avons pu montrer une meilleure recombinaison des polarons en bipolarons dans le polymère par rapport au tétramère, du fait de la possibilité d'une délocalisation plus facile le long de la chaîne polymère. Un comportement fortement anisotrope du taux de diffusion des porteurs, dans les deux composés, a été déduit par des mesures de relaxation nucléaire (RMN). Ce mouvement quasi-1D se caractérise par un rapport  $R$  entre le taux de diffusion longitudinal  $D_{//}$  (le long de la chaîne dans le cas du polymère) et le taux de diffusion transverse  $D_{\perp}$  (entre deux chaînes voisines). Le coefficient  $R$  est d'environ 10<sup>5</sup>, et 10<sup>4</sup>, respectivement pour le polymère, et le tétramère. Si cette anisotropie est concevable dans le polymère, il reste surprenant dans le tétramère du fait des petites longueurs de chaînes (quatre cycles), l'origine d'une telle anisotropie dans le tétramère reste une question ouverte. Plus précisément nous observons un taux de diffusion transverse  $D_{\perp}$  ( $\sim 2 \cdot 10^8$  rad/s) identique dans les deux systèmes. Par contre, une différence d'un ordre de grandeur est présente sur le taux de diffusion longitudinal  $D_{//}$  ( $6,5 \cdot 10^{13}$  et  $5 \cdot 10^{12}$  rad/s respectivement pour le polymère et le tétramère). Indépendamment de l'origine de l'anisotropie dans le tétramère, ce résultat est cohérent avec le fait que la délocalisation des porteurs est plus grande dans le polymère que dans le tétramère. De plus, les intégrales de transfert inter-tétramères étant a priori inférieures aux intégrales de transfert intra-chaîne dans le polymère, cela constitue très probablement une limitation supplémentaire aux taux de diffusion longitudinal dans le tétramère. Dans le polymère dopé, notre étude de la diffusion des porteurs de spin révèle l'existence d'un comportement métallique de la conductivité microscopique vers les hautes températures, caractère qui ne se retrouve pas à l'échelle macroscopique. Ce résultat important appuyé sur plusieurs données expérimentales confirme l'analyse par Mizoguchi *et al.*<sup>4-6</sup>. Cette différence de comportement confirme une fois de plus que le désordre joue un rôle essentiel dans le comportement de la conductivité macroscopique. Si on constate un rapport 10 entre les conductivités microscopiques du polymère et du tétramère dopés, ce rapport devient égal à



$10^2$  à l'échelle macroscopique. Une explication possible à cette différence pourrait provenir de l'indice de cristallinité qui est nettement inférieur dans le tétramère.

Il serait intéressant d'étendre ces études de structure et de propriétés électroniques à d'autres tailles d'oligomères afin de mieux comprendre l'influence de la longueur de chaîne<sup>7, 8</sup>. On pourrait espérer déterminer alors une longueur caractéristique au delà de laquelle les propriétés électroniques ne changent plus.

Un autre point important serait de caractériser et de préciser le rôle exact du dopant dans ces systèmes conducteurs. On sait déjà que l'utilisation de nouveaux dopants (« plast-dopants ») améliore sensiblement la conductivité macroscopique<sup>9</sup>. Cependant en dehors des effets structurants de ces dopants, leur rôle direct sur les propriétés électroniques à l'échelle microscopique n'est pas clairement identifié.

Enfin, il serait intéressant à l'avenir de réduire les dimensions d'analyses et s'intéresser aux propriétés électroniques et structurales à l'échelle nanométrique. Pour cela, il faut trouver un dopant qui puisse permettre la solubilisation du polymère dopé et qui possède une faculté à s'auto-organiser avec les chaînes polymères sur un substrat.

Les études sur les systèmes  $\pi$ -conjugués non dopés ont essentiellement été réalisées à l'aide de la microscopie à effet tunnel (STM). Nous avons déterminé l'auto-organisation du poly(3-héxylthiophène) régio-régulier (RR-P3HT) et du poly(3-dodécylthiophène) régio-régulier (RR-P3DDT) déposés sur un substrat de graphite en milieu sec. Dans un premier temps, nous avons caractérisé la structure de ces polymères. Les fortes interactions entre les chaînes alkyl du polymère et le substrat favorisent la structure bidimensionnelle. En effet, tant que le taux de couverture est inférieur à 100 %, on tend vers une structure mono-couche de polymère. Nous avons montré l'existence de domaines cristallins composés de chaînes dites en inter-digitation complète (emboîtement des chaînes alkyl entre deux chaînes voisines). Les chaînes polymères présentent des repliements qui sont principalement de  $60^\circ$ ,  $120^\circ$  et réguliers dus au phénomène d'épitaxie entre le polymère et le substrat. Ces fortes interactions entre le substrat et l'échantillon sont aussi mises en évidence par la symétrie d'ordre trois des axes cristallins des domaines polymères qui sont identiques à ceux du substrat. La taille des domaines cristallins mono-couches est légèrement supérieure à celle déterminée sur des films massifs par diffraction des RX. La longueur moyenne des chaînes constituant l'échantillon a été mesurée, de manière directe, grâce aux images topographiques obtenues par le STM en milieu sec. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par chromatographie à exclusion stérique (mesure indirecte).

Il a été montré que l'organisation du polymère sur le substrat dépendait fortement des conditions de dépôt ou post dépôt. En effet, nous avons pu mettre en évidence le caractère hétérogène de la structure d'une mono-couche brute de dépôt. Des domaines cristallins sont noyés dans une matrice amorphe. Cette observation directe confirme au passage l'image du désordre hétérogène mise en avant dans les systèmes  $\pi$ -conjugués à partir de nombreuses études indirectes<sup>10, 11</sup>. Cette hétérogénéité a été modifiée par un traitement thermique, dont l'effet a été une recristallisation de l'échantillon caractérisée par une quasi-suppression des zones amorphes, et une limitation du nombre de repliements. Une séparation de phase dans la structure du polymère a été observée.

Ce travail s'est achevé par une étude des propriétés électroniques locales du RR-P3DDT. En effet, le développement du STM en mode bas courant a permis d'entreprendre des études spectroscopiques. Nous avons montré l'influence des conditions d'imageries sur les profils de hauteurs affichés par STM. Les études spectroscopiques réalisées à température ambiante, ont révélé le caractère asymétrique des courbes  $I(V)$  au dessus des zones polymères.

La dérive thermique a été un frein pour les études STM et STS. La future possibilité de réaliser des expériences à basse température devrait aider à l'obtention d'images

topographiques mieux résolues. Il sera alors possible de déterminer la structure exacte que prend la chaîne (*i.e.* la conformation) une fois déposée sur le substrat. Elles donneront la possibilité d'accéder à des images de spectroscopie 2D bien résolues (*i.e.* la résolution d'un pixel plus petit qu'une distance inter-chaîne), ce qui permettra de déterminer les propriétés électroniques d'une chaîne en conformation *all-trans*, d'un défaut *cis*, d'un repliement, etc. Les mesures par STM sont limitées par la nécessité du caractère métallique du substrat. Il serait intéressant de s'affranchir de cette contrainte afin de se rapprocher du développement d'un transistor à base de polymère déposé sur une grille isolante. Pour ce faire, l'utilisation d'un AFM en mode « non contact » devient nécessaire. Seront alors utilisés, pour les substrats, des matériaux plus adaptés à la réalisation d'oxyde de grille.

## **Bibliographies**

- [1] J. P. Pouget, M. E. Jozefowicz, A. J. Epstein, et al., *Macromolecules* **24**, 779 (1991).
- [2] M. J. Winokur and B. R. Mattes, *Macromolecules* **31**, 8183 (1998).
- [3] M. E. Jozefowicz, R. Laversanne, H. H. S. Javadi, et al., *Physical Review B Condensed Matter* **39**, 12958 (1989).
- [4] K. Mizoguchi and K. Kume, *Solid State Communications* **89**, 971 (1994).
- [5] K. Mizoguchi, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 Regular Papers & Short Notes* **34**, 1 (1995).
- [6] K. Mizoguchi, M. Nechtschein, J. P. Travers, et al., *Physical Review Letters* **63**, 66 (1989).
- [7] R. Payerne, P. Rannou, D. Djurado, et al., *Synthetic Metals* **submitted** (2004).
- [8] F. Wudl, R. O. Angus, F. L. Lu, et al., *Journal of the American Chemical Society* **109**, 3677 (1987).
- [9] B. Dufour, P. Rannou, P. Fedorko, et al., *Chemistry of Materials* **13**, 4032 (2001).
- [10] A. B. Kaiser, *Advanced Materials* **13**, 927 (2001).
- [11] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, et al., *Physical Review B Condensed Matter* **50**, 5196 (1994).



## ***STRUCTURE ET PROPRIETES ELECTRONIQUES A DIFFERENTES ECHELLES DE SYSTEMES MODELES DE POLYMERES CONDUCTEURS ET SEMI-CONDUCTEURS***

Ce mémoire porte sur une étude multi-échelles des propriétés structurales et électroniques de systèmes  $\pi$ -conjugués dopés et non dopés.

La première partie est consacrée à une étude comparative entre la polyaniline et un oligomère modèle, la tétraaniline, tous deux dopés par HCl. Elle est essentiellement basée sur l'utilisation de méthodes de dynamique de spin qui permettent de sonder le mouvement des porteurs de charge (polarons) par leur spin : 1/ la RMN : mesure du temps de relaxation nucléaire longitudinal  $T_1$  en fonction de la fréquence, 2/ la RPE : mesure de la largeur de raie en fonction de la température et de l'oxygène adsorbé. Ces études ont permis de démontrer l'existence d'un comportement métallique de la conductivité microscopique dans le polymère, non présent dans le tétramère. Ce résultat tranche le débat existant sur l'origine de l'élargissement de la raie RPE du polymère à haute température. D'autre part, il apparaît que la conductivité microscopique est quasi-1D dans les deux composés, mais nettement plus élevée dans le polymère.

Le processus d'auto-organisation de polymères  $\pi$ -conjugués non dopés, les poly(3-alkylthiophènes) regio-réguliers, est étudié dans la seconde partie par microscopie à effet tunnel. Sur des monocouches de poly(3-héxylthiophène) et de poly(3-dodécylthiophène) déposées sur graphite (HOPG), nous avons montré que la structuration à plusieurs échelles (zones organisées/zones amorphes, taille des nanocristallites, défauts ponctuels, repliements,...) dépend des paramètres de dépôt et de post dépôt. Enfin, les premières études de spectroscopie tunnel 2D ont permis de sonder les propriétés électroniques du poly(3-dodécylthiophène).

---

Polymère conjugué, polymère conducteur, structure, auto-organisation, propriétés électroniques, état métallique, dynamique de spin, STM, RMN, RPE

---

## ***STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES AT DIFFERENT SCALES OF MODEL SYSTEMS OF CONDUCTING AND SEMICONDUCTING POLYMERS.***

This report deals with a multi-scale study of structural and electronic properties of doped and non-doped  $\pi$ -conjugated systems.

The first part is devoted to a comparative study of polyaniline and one model oligomer, the tetraniline, both of them being HCl-doped. It is mainly based on spin dynamics methods which allow one to probe the charge carrier (polarons) motion at a microscopic scale via their spin: 1/ NMR : measurement of the longitudinal nuclear relaxation time  $T_1$  as a function of frequency, 2/ ESR : measurement of the linewidth as a function of temperature and adsorbed oxygen amount. We have demonstrated the existence of a metallic behaviour of the microscopic conductivity in the polymer, which is not present in the tetramer. This result closes the debate about the origin of the ESR linebroadening observed in the polymer at high temperature. In addition, it appears that the microscopic conductivity is quasi-1d in both compounds, while considerably higher in the polymer.

The second part deals with the self-organization of  $\pi$ -conjugated polymers, the regioregular poly(3-alkylthiophenes). Monolayers of poly(3-hexylthiophene) and poly(3-dodecylthiophene) deposited on graphite (HOPG) have been studied by scanning tunnelling microscopy (STM). We have shown that the structuration at different scales (organized parts vs. disordered parts, nanocrystal size, chain bending,...) Depends on the deposit and post-deposit parameters. Finally, some electronic properties are deduced from 2d scanning tunnelling spectroscopy (STS) measurements performed on regioregular poly(3-dodecylthiophene).

---

Conjugated polymer, conductor polymer, structure, auto-organisation, electronic properties, metallic state, spin dynamic, STM, NMR, ESR

---